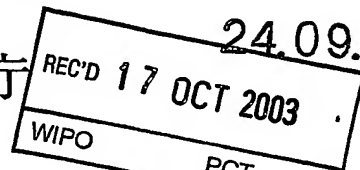


PCT/JP03/12124

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE



24.09.03

Rec'd PCT/PTO

PCT
24 MAR 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 9月24日

出願番号
Application Number: 特願2002-278217
[ST. 10/C]: [JP2002-278217]

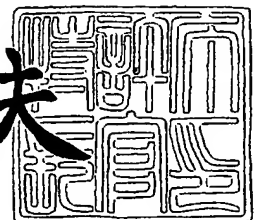
出願人
Applicant(s): シャープ株式会社
コニカミノルタホールディングス株式会社
独立行政法人産業技術総合研究所

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3074918

【書類名】 特許願
【整理番号】 02J03174
【提出日】 平成14年 9月24日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B41J 2/01
H05B 33/10

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区长池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 田平 理雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

【氏名】 西 泰男

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

【氏名】 村田 和弘

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

【氏名】 横山 浩

【特許出願人】

【持分】 035/100

【識別番号】 000005049

【氏名又は名称】 シャープ株式会社

【特許出願人】

【持分】 035/100

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【特許出願人】

【持分】 030/100

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代理人】

【識別番号】 100080034

【弁理士】

【氏名又は名称】 原 謙三

【電話番号】 06-6351-4384

【選任した代理人】

【識別番号】 100113701

【弁理士】

【氏名又は名称】 木島 隆一

【選任した代理人】

【識別番号】 100115026

【弁理士】

【氏名又は名称】 圓谷 徹

【選任した代理人】

【識別番号】 100116241

【弁理士】

【氏名又は名称】 金子 一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003229

【納付金額】 14,700円

【その他】 国以外のすべての者の持分の割合 070/100

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0208489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アクティブマトリクス型有機EL表示体の製造方法およびアクティブマトリクス型有機EL表示体

【特許請求の範囲】

【請求項1】

インクジェット方式により、有機EL層材料を含む液体をノズルの吐出孔から液滴として吐出し、有機EL層を形成するアクティブマトリクス型有機EL表示体の製造方法において、

前記吐出孔の径が前記液滴の径よりも小さい静電吸引型インクジェット装置を使用し、このインクジェット装置のノズルから1滴の量が1 p l以下の液滴を吐出することを特徴とするアクティブマトリクス型有機EL表示体の製造方法。

【請求項2】

前記液体として、体積濃度が、同一の有機EL層形成領域に重ね打ちされた前記液滴により形成される積層数から求まる値のものを使用することを特徴とする請求項1に記載のアクティブマトリクス型有機EL表示体の製造方法。

【請求項3】

インクジェット方式により、ノズルの吐出孔から有機EL層材料を含む液体を液滴として吐出し、有機EL層を形成するアクティブマトリクス型有機EL表示体の製造方法において、

ノズルから1滴の量が1 p l以下の液滴を吐出する静電吸引型インクジェット装置を使用し、

同一の有機EL層形成領域に重ね打ちされた前記液滴により形成される積層数を α 、液滴径に対する、有機EL層形成領域に着弾した液滴の着弾径の比から求まる値を β 、液滴径をD、形成する有機EL層の厚さをtとしたときに、前記液体として、体積濃度 η (%) が略 $\beta \times t / (\alpha \times D)$ となるものを使用することを特徴とするアクティブマトリクス型有機EL表示体の製造方法。

【請求項4】

静電吸引型インクジェット装置として、前記吐出孔の径が前記液滴の径よりも小さいものを使用することを特徴とする請求項3に記載のアクティブマトリクス

ス型有機EL表示体の製造方法。

【請求項5】

前記液体として、粘度が20cP以上のものを使用することを特徴とする請求項1から4の何れか1項に記載のアクティブマトリックス型有機EL表示体の製造方法。

【請求項6】

前記有機EL層は有機発光層を含んでいることを特徴とする請求項1から5の何れか1項に記載のアクティブマトリックス型有機EL表示体の製造方法。

【請求項7】

前記有機EL層は電荷輸送層を含んでいることを特徴とする請求項1から5の何れか1項に記載のアクティブマトリックス型有機EL表示体の製造方法。

【請求項8】

請求項1から7の何れか1項に記載のアクティブマトリックス型有機EL表示体の製造方法により製造されたことを特徴とするアクティブマトリックス型有機EL表示体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発光層である有機EL層を備えたアクティブマトリクス型有機EL表示体の製造方法およびアクティブマトリクス型有機EL表示体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、高度情報化に伴い、薄型、低消費電力、軽量の表示素子への要望が高まる中、低電圧駆動、高輝度な有機ELディスプレイが注目を集めている。特に、近年の研究開発によって、有機（高分子）系材料を用いた有機EL素子の発光効率の向上は著しく、有機ELディスプレイへの実用化が始まっている。

【0003】

蛍光性有機分子を含む固体薄膜を電極で挟み電荷を印加すると陽極から正孔（

ホール) が、陰極から電子が注入され、これらのキャリアは印加電場により薄膜中を移動し再結合する。この再結合の際放出されたエネルギーは蛍光分子の一重項励起状態(分子励起子)の形成に消費され、この一重項励起子の基底状態への緩和にともなって放出される蛍光を利用した素子が有機EL素子である。

【0004】

なお、カラーディスプレイでは、RGBの1セットのように複数の発光部のまとまりを1画素と呼ぶ場合があるが、本明細書では、個々の発光部をそれぞれ1画素と呼ぶ。

【0005】

ここで、従来のアクティブマトリクス型の有機EL表示体(有機ELディスプレイ)について説明する。図22は、従来の有機EL素子の1画素の構成を示す縦断面図である。同図に示すように、有機EL素子は、少なくとも基板101、並びに基板101上に設けられた第1電極102、有機EL層103および第2電極104を備えている。

【0006】

有機EL層103と第2電極104の側縁部には隔壁105が設けられていることが好ましい。また、コントラストの観点から、基板101における第1電極102側とは反対側の面には偏光板107が設けられていることが好ましい。また、信頼性の観点から、第2電極104上には、封止膜または封止基板106が設けられていることが好ましい。

【0007】

ここで、有機EL層103は、有機発光層の単層構造、あるいは電荷輸送層(電子輸送層または正孔輸送層)と有機発光層との多層構造であってもよい。

【0008】

従来より、有機ELディスプレイの製造における有機EL層の形成方法として、フォトリソ法が知られている。このフォトリソ法を用いた場合、ガラス基板上に酸化金属などからなるブラックマトリクス(以下、BMと称する)を、フォトリソグラフィおよびエッチングによって形成した後、上記ガラス基板の全面に、所定の色の顔料を分散させた感光性樹脂をスピナーによってコーティ

ングして乾燥させ、その後、この感光性樹脂を露光・現像して、所定の色の色画素パターンを得る。この工程を、3回、即ちR、G、B（赤、青、緑）の3色について繰り返し、有機ELパターンを形成する。

【0009】

しかしながら、上記の方法では、先に形成した有機EL層が、後で形成する有機EL層でのフォトリソグラフィ工程で破損し易いという欠点がある。また、所望しない場所にも有機EL材料を塗布しなければならず、その分材料費が嵩むことになっていた。さらに、フォトリソグラフィ工程は生産設備が高価であるとともに、設計変更に対応できないなど、生産コストの面で望ましくなかった。

【0010】

これに対して、特開平10-12377号公報には、インクジェット法により発光層をパターン化する手法が報告されている。これには、ガラス基板上の所定の位置にのみRGBのインクを印刷して色画素パターンを形成するという有機EL層の製造方法が開示されている。

【0011】

インクジェット法では、RGBの3原色の層を同時に形成することができ、フォトリソグラフィ工程の繰り返しによる有機EL素子の破壊を回避することができ、生産時間の短縮が可能である。また、色画素位置にのみインクを載せるので、フォトリソグラフィ法よりも顔料の使用量が少なくて済み、材料費を大幅に低減可能である。さらに、手間のかかる露光・現像工程がなく、現像装置が不要であるため、製造コストが低減可能である。その上、常温、常圧下での作業が可能となり、生産性の向上効果、生産設備の簡略化が期待される。

【0012】

【特許文献1】

特開平10-12377号公報（公開日平成10年1月16日）

【0013】

【特許文献2】

特開平8-238774号公報（公開日平成8年9月17日）

【0014】

【特許文献3】

特開 2000-127410 (公開日平成12年5月5日)

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、従来のインクジェット法による有機EL層の作製方法には、以下に述べる問題があった。

【0016】

即ち、従来のインクジェット法においては、ノズルから吐出たされた液滴を乾燥させることについて十分に検討されておらず、液滴は基板へ着弾後にすぐには乾燥しない。したがって、所望の層厚の有機EL層を得るために、基板上においては乾燥前の液滴量が多くなる。この結果、乾燥に長時間を要し、乾燥する前に液滴が基板上を移動してしまい、有機EL層の形成精度が低下する。

【0017】

この問題を解決するためには、まず、基板上面に親液領域と撥液領域とを形成し、液滴の着弾後の位置を拘束する方法が考えられる。このように、親液領域および撥液領域を形成する場合の有機EL層の形成方法を図23(a)～図23(c)により説明する。

【0018】

まず、基板111の表面全体に親液処理を施す。その後、1画素のサイズを例えば $120\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ とし、隣り合う画素間の線幅として、例えば $10\mu\text{m}$ の撥液領域113をフォトリソ工程により作製する。これにより、図23(a)に示すように、親液領域112と撥液領域113の領域分けができる。

【0019】

次に、親液領域112に向かってインクの液滴114を吐出する。基板111上に着弾した液滴114は、撥液領域113には拡がらず、親液領域112に保持される。その後、液滴114の溶媒分が乾燥することにより、有機EL層が形成される。

【0020】

しかしながら、この方法は次の問題点を有している。

例えば、有機EL層の所望の厚さが $0.05\mu\text{m}$ である場合において、インク体積濃度が 0.1% である場合、1弾の液滴サイズは $105\mu\text{m}$ となる。液滴114は基板111側に着弾した場合、その衝撃で液滴径の 1.5 倍に広がる。このため、図23(b)に示すように、着弾した液滴114の一部は、画素領域の外枠をなす撥液領域113を通り越して、隣の画素の親液領域112に到達する。このように、着弾した液滴114の乾燥前に、液滴114の一部であるインクが他の親液領域112に移動してしまった場合、図23(c)に示すように、そのインクは元の画素(元の親液領域112)内には戻らず、分離してしまうことになる。

【0021】

そこで、このような問題を回避するために、1弾の液滴径を小さくすることが考えられる。例えば、

$$(\text{画素幅 } 100\mu\text{m}) + (\text{両側外枠 } 10\mu\text{m} \times 2) = 120\mu\text{m}$$

に対して、着弾直後の液滴114(インク)の広がりが親液領域112の中に入るように液滴径を決定すると、ノズルから吐出される液滴114の径は、 $120 \div 1.5 = 80\mu\text{m}$ となる。

【0022】

この場合、1弾の液滴114で形成される有機EL層の厚さは $0.02\mu\text{m}$ であり、所望の厚さの半分以下である。このため、2弾以上の液滴114を同じ画素内に吐出しなければならない。しかしながら、2弾目以降の液滴は、その前弾で形成された有機EL層上に着弾するので、そこでは親液処理がなされておらず、液滴が所望の形状に広がらず、ムラが生じてしまう。また、前弾が乾燥する前に次弾を着弾させると、インクが隣の画素の親液領域112にまで広がってしまうので、前弾の液滴114が乾燥するまで、次弾の液滴の吐出を待たなければならず、生産性が悪い。また、親液領域、撥液領域形成のために、フォトリソグラフィ工程を行わなければならない、生産設備の簡略化というインクジェット装置の利点を有効に生かすことができない。

【0023】

さらに、このような問題を解決するために、画素の周りに隔壁を形成して、インクの拡がりを遮る方法が考えられる。このような手法による有機EL層の形成方法を図24および図25により説明する。

【0024】

有機ELディスプレイの基板111には、画素のコントラストを明瞭にするため、ブラックマトリクス（以下、BMと称する）が形成される。そこで、このBMを隔壁とし、有機EL材料を含んだ液滴114の拡がりを遮ることが提案されている（図24（a））。

【0025】

しかしながら、上記の隔壁115を使用する方法では、図24（b）に示すように、乾燥後に形成される有機EL層116の厚みにムラが生じてしまう。この場合、有機EL層116は中央部で薄く、隔壁115に沿う部分で厚くなる。このような厚みムラは、有機ELの発色特性に大きく影響するので、避けなければならない。そこで、隔壁115に撥液処理を施し、隔壁115へのインクの付着を回避する方法が提案されている。しかしながら、この方法であっても中央部のくぼみは解消されない。

【0026】

さらに、隔壁115を使用する方法には、次のような問題もある。
有機EL層を所望の厚さに形成する場合、（1画素の面積×厚さ）分の体積の有機EL材料を、液滴114の中に溶解していなくてはならない。1例として、有機ELディスプレイにおける1画素あたりの基板111のサイズは、表示領域が $120\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ であり、厚さが $0.05\mu\text{m}$ である。これを1弾の液滴で形成しようとする場合、仮に有機EL材料の体積濃度が0.1%であるとする、液滴径は $105\mu\text{m}$ となる。このため、BM（隔壁115）の高さを有機EL層の厚さの1000倍にしなくてはならない。これは、BM材料の無駄にとどまらず、有機EL表示装置全体の設計に影響する。

【0027】

一方、上記の問題は、BMの高さを有機EL層の高さと同じにしたまま、液滴径を小さくしていただけでは解決されない。まず、図25（a）に示すように

、隔壁 1 1 5 からあふれ出さない程度に液滴を小さくする場合、1 弾の大きさを $10\ \mu\text{m}$ にまで小さくしなければならない。しかしながら、液滴径が小さくなると、従来のインクジェット方式では、飛翔中に受ける空気抵抗の影響が大きくなり、飛翔速度が低下し、着弾精度が悪化する。また、図 2 5 (b) に示すように、先に着弾した液滴 1 1 4 の溶質分（先弾固化分 1 1 7）が隔壁 1 1 5 内の底部に積層されるにつれ、隔壁 1 1 5 内の非充填部分の体積が減少するので、後から着弾する液滴が隔壁 1 1 5 からあふれ出してしまう。

【0 0 2 8】

これを解消するためには、最終弾を着弾させた時点で、それ以前に着弾させた液滴の溶媒分が蒸発しているように、十分に吐出間隔を大きくし、液滴 1 1 4 の濃度を高くすることが考えられる。しかしながら、液滴濃度を高くすると、インク粘度が大きくなり、従来のインクジェット方式では吐出できないなどの問題があった。また BM 形成のため、フォトリソグラフィ工程を行わなければならない、生産設備の簡略化というインクジェット方式の利点を有効に生かすことができない。

【0 0 2 9】

したがって、本発明は、着弾後の液滴の乾燥速度を考慮した構成により、正確な位置に有機 EL 層を形成することができ、かつインクジェット方式における利点を生かし、特に画素領域の周りの隔壁や撥液領域および親液領域等を設けることなく有機 EL 層を形成することができるアクティブマトリクス型有機 EL 表示体の製造方法およびアクティブマトリクス型有機 EL 表示体の提供を目的としている。

【0 0 3 0】

【課題を解決するための手段】

本願本発明者は、ノズルから吐出された液滴の着弾後から乾燥前の液滴の移動量を抑制でき、厚みの厚い有機 EL 層を正確かつ容易に形成する手法を鋭意研究した。その過程で、有機 EL 層材料を含む液体（インク）の液滴径と液体（インク）濃度などのパラメータの組み合わせにより、着弾後瞬時に液滴（インク）が乾燥する領域があることを予測した。さらに、その条件での吐出を可能とするイ

ンクジェット方式を見いだした。

【0031】

そして、そのようなインクジェット方式にて液滴の吐出を行なうことにより、液滴の着弾後に瞬時に液滴が乾燥して液滴の拡がりを回避し、連続的な液滴付与による有機EL層の形成を可能にした。

【0032】

本発明のアクティブマトリックス型有機EL表示体の製造方法は、インクジェット方式により、有機EL層材料を含む液体をノズルの吐出孔から液滴として吐出し、有機EL層を形成するアクティブマトリックス型有機EL表示体の製造方法において、前記吐出孔の径が前記液滴の径よりも小さい静電吸引型インクジェット装置を使用し、このインクジェット装置のノズルから1滴の量が1 p l以下の液滴を吐出することを特徴としている。

【0033】

上記の構成によれば、ノズルから吐出される液滴の1滴の量が1 p l以下であるので、液滴は基板上の有機EL層形成領域に着弾後瞬時に乾燥する。したがって、液滴は基板上に着弾後に移動し難く、正確な位置に有機EL層を形成することができる。この点は、複数の液滴を吐出し、それらを積層して所望の厚みを有する1個の有機EL層を形成する場合も同様であり、後に着弾した液滴が先に着弾した液滴に影響されて移動するといった事態を回避可能である。

【0034】

これにより、本発明の製造方法によれば、インクジェット方式における利点を生かし、特に有機EL層形成領域（画素領域）の周りに隔壁を形成することや撥液領域および親液領域等を設けることなく、容易かつ低コストに有機EL層を形成することができる。

【0035】

また、ノズルの吐出孔の径が液滴の径よりも小さい静電吸引型インクジェット装置を使用しているので、静電吸引用の電界を生じさせる印加電圧を低い値に抑制しながら、1 p l以下の微小な液滴の吐出が可能となる。また、液滴を吐出する際に、液滴に電荷が集中しやすく、液滴周囲の電界強度の変動が小さくなるの

で、安定した吐出が可能となる。この結果、高周波数での吐出駆動を行ないながら、連続的な液滴の吐出が可能となり、生産効率が向上する。

【0036】

なお、ノズル径を $13\ \mu\text{m}$ 以下とするならば、液適量を $1\ \text{p l}$ 以下とすることができる。また、有機 EL 表示体の製造において、液滴を塗布したあとの有機 EL 層の濃度は所定値以上が必要とされるため、本発明のように微小液滴を用いる場合には、同一の有機 EL 層形成領域に対して、液滴の吐出を複数回行なう。

【0037】

上記のアクティブマトリクス型有機 EL 表示体の製造方法は、前記液体として、体積濃度が、同一の有機 EL 層形成領域に重ね打ちされた前記液滴により形成される積層数から求まる値のものを使用する構成としてもよい。

【0038】

吐出する液滴が小さくなれば、1 弾の液滴によって形成される有機 EL 層の厚さが薄くなるので、所望の厚さを得るためには複数弾の液滴による層を積層する必要がある。この場合、積層数が増加すれば、その分、作業時間が増加する。そこで、体積濃度が、同一の有機 EL 層形成領域に重ね打ちされた液滴により形成される積層数から求まる値の液体（インク）を使用し、積層数に応じて液体の体積濃度を調整する。この場合、液体の体積濃度を高く設定すれば、上記の積層数が減少するので、液滴の吐出回数が減少し、生産効率の向上が可能となる。

【0039】

また、本発明のアクティブマトリクス型有機 EL 表示体の製造方法は、インクジェット方式により、ノズルの吐出孔から有機 EL 層材料を含む液体を液滴として吐出し、有機 EL 層を形成するアクティブマトリクス型有機 EL 表示体の製造方法において、ノズルから 1 滴の量が $1\ \text{p l}$ 以下の液滴を吐出する静電吸引型インクジェット装置を使用し、同一の有機 EL 層形成領域に重ね打ちされた前記液滴により形成される積層数を α 、液滴径に対する、有機 EL 層形成領域に着弾した液滴の着弾径の比から求まる値を β 、液滴径を D 、形成する有機 EL 層の厚さを t としたときに、前記液体として、体積濃度 η (%) が略 $\beta \times t / (\alpha \times D)$ となるものを使用することを特徴としている。

【0040】

上記の構成によれば、ノズルから吐出される液滴の1滴の量が1 p l以下であるので、液滴は基板上の有機EL層形成領域に着弾後瞬時に乾燥する。したがって、液滴は基板上に着弾後に移動し難く、正確な位置に有機EL層を形成することができる。この点は、複数の液滴を吐出し、それらを積層して所望の厚みを有する1個の有機EL層を形成する場合も同様であり、後に着弾した液滴が先に着弾した液滴に影響されて移動するといった事態を回避可能である。

【0041】

これにより、本発明の製造方法によれば、インクジェット方式における利点を生かし、特に有機EL層形成領域（画素領域）の周りに隔壁を形成することや撥液領域および親液領域等を設けることなく、容易かつ低コストに有機EL層を形成することができる。

【0042】

また、吐出する液滴が小さくなれば、1弾の液滴によって形成される有機EL層の厚さが薄くなるので、所望の厚さを得るためには複数弾の液滴による層を積層する必要がある。この場合、積層数が増加すれば、その分、作業時間が増加する。そこで、液体（インク）の体積濃度を上記の式を満たすようにして高濃度に設定すれば、上記の積層数が減少するので、液滴の吐出回数が減少し、生産効率の向上が可能となる。なお、上記略の範囲は液滴量のバラツキを考慮して、例えば±10%としてもよい。

【0043】

上記のアクティブマトリクス型有機EL表示体の製造方法は、静電吸引型インクジェット装置として、前記吐出孔の径が前記液滴の径よりも小さいものを使用する構成としてもよい。

【0044】

上記の構成によれば、静電吸引用の電界を生じさせる印加電圧を低い値に抑制しながら、1 p l以下の微小な液滴の吐出が可能となる。また、液滴を吐出する際に、液滴に電荷が集中しやすく、液滴周囲の電界強度の変動が小さくなるので、安定した吐出が可能となる。この結果、高周波数での吐出駆動を行ないながら

、連続的な液滴の吐出が可能となり、生産効率が向上する。

【0045】

上記のアクティブマトリクス型有機EL表示体の製造方法は、前記液体として、粘度が20cP以上のものを使用する構成としてもよい。

【0046】

上記の構成によれば、液体（インク）として粘度が20cP以上の高粘度のインクを用いることにより、複数弾の液滴による積層数が減少するので、液滴の吐出回数が減少し、生産効率の向上が可能となる。

【0047】

上記のアクティブマトリクス型有機EL表示体の製造方法において、前記有機EL層は有機発光層を含んでいる構成としてもよい。

【0048】

上記のアクティブマトリクス型有機EL表示体の製造方法において、前記有機EL層は電荷輸送層を含んでいる構成としてもよい。

【0049】

本発明のアクティブマトリクス型有機EL表示体は、上記の何れかのアクティブマトリクス型有機EL表示体の製造方法により製造されたものである。

【0050】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施形態について図面を参照して説明する。

まず、本実施の形態のアクティブマトリクス型有機EL表示体の製造に使用される静電吸引型のインクジェット装置を図1に基づいて説明する。なお、同図はインクジェット装置15の縦断面図である。

【0051】

インクジェット装置15は、インク室2に貯蔵したインクを吐出するためのノズル1を備えている。このノズル1は、パッキン3を介してインク室2に連結されている。これにより、インク室2内のインクが、ノズル1とインク室2との連結部分から外部に漏れないように封止されている。

【0052】

また、上記ノズル 1 は、インク室 2 との連結部とは反対側、すなわちインクの吐出側となる先端部に向かって内径が小さくなるように絞り込まれた形状となったオリフィス 1 a を有している。上記ノズル 1 先端部の吐出孔 1 b の径（以下、ノズル径と称する）は、吐出直後のインクの液滴との関係で設定されている。

【0053】

なお、ノズル 1 から吐出されたインクと、インク室 2 に貯蔵されているインクとを区別するために、以降、ノズル 1 から吐出されたインクを液滴 1 2 と称する。この吐出孔 1 b の直径と、吐出直後の液滴 1 2 の液滴径との関係についての詳細は、後述する。

【0054】

上記ノズル 1 の内部には、インクに対して静電界を印加するためのノズル電極 5 が設けられている。このノズル電極 5 にはプロセス制御部 2 5 から所定の電圧が印加される。これにより、プロセス制御部 2 5 はノズル電極 5 と対向電極 1 3 との間の電界強度を制御されるようになっている。この電界強度を制御することで、ノズル 1 から吐出される液滴 1 2 の液滴径が調整される。また、ノズル 1 から吐出された液滴 1 2 は、ノズル電極 5 と対向電極 1 3 との間に生じる電界にて対向電極 1 3 方向へ加速される。

【0055】

インク室 2 にはインクの溶液が充填されている。このインクは、インク供給路 2 3 を介してインク室 2 と接続された図示しないインクタンクから供給される。ここでは、インク室 2 内およびノズル 1 内にインクが満たされた状態で保持され、インクには負圧がかかっている。

【0056】

上記ノズル 1 の吐出孔 1 b の対向面側には、所定の距離離れた位置に対向電極 1 3 が配設されている。この対向電極 1 3 は、そのノズル 1 との対向面に配された被記録側基板 1 4 の表面を、ノズル 1 の吐出孔 1 b から吐出される液滴 1 2 の帯電電位の逆極性の電位に帯電させるものである。これにより、ノズル 1 の吐出孔 1 b から吐出した液滴 1 2 を、被記録側基板 1 4 の表面に安定して着弾させている。

【0057】

このように、液滴12は帯電している必要があるので、ノズル1の少なくとも先端部のインク吐出面は絶縁部材で形成されていることが望ましく、かつ微細な径の吐出孔1bを形成する必要があるため、本実施の形態では、ノズル1としてガラスのキャピラリーチューブを使用した。

【0058】

ここで、インクがノズル1から液滴12として吐出する際に、吐出孔1b近傍に形成されるメニスカス（メニスカス領域）7の挙動について以下に説明する。図2（a）～図2（c）は、上記吐出孔1b近傍のメニスカス7の挙動を示すモデル図である。

【0059】

まず、インクの吐出前の状態においては、図2（a）に示すように、インク22には負圧がかかっているため、ノズル1の先端部内部には凹の形状でメニスカス7aが形成されている。

【0060】

次に、インク22の吐出を行うため、ノズル電極5に印加される電圧がプロセス制御部によって制御され、該ノズル電極5に所定の電圧が印加されると、ノズル1のインク22の表面に電荷が誘導され、図2（b）に示すように、インク22がノズル1の先端部の吐出孔1b表面すなわち対向電極側（図示せず）に引っ張られた形状のメニスカス7bが形成される。このとき、ノズル1の径が微小であるため、メニスカス7bは当初よりテーラークーンの形状を形成しながら外側に引っ張られている。

【0061】

続いて、外側に引っ張られたメニスカス7bは、図2（c）に示すように、対向電極側（図示せず）にさらに吐出した形状のメニスカス7cとなり、誘導されたメニスカス7c表面の電荷とノズル1に形成される電場（電界強度）の力がインク22の表面張力に勝ることにより、吐出液滴が形成される。

【0062】

ここで、本実施の形態で使用するノズル1の吐出孔1bの径（以下、ノズル径

と称する)は、 $\phi 8 \mu\text{m}$ 以下(例えば $5 \mu\text{m}$)としている。このように、ノズル 1 のノズル径が微小である場合、従来のようにメニスカス先端部の曲率半径が表面電荷の集中により除々に小さく変化していくことなくほぼ一定と見なすことができる。

【0063】

したがって、インクの物性値が一定であれば、液滴分離時の表面張力は、電圧印加による吐出状態ではほぼ一定であり、また集中可能な表面電荷の量もインクの表面張力を超える値、すなわちレイリー分裂値以下であることから最大量は一義的に定義される。

【0064】

なお、ノズル径が微小であるため、電界強度は、メニスカス 7 のごく近傍のみ非常に強い値となり、このように極小領域での高い電場での放電破壊強度は非常に高い値となるため、問題とならない。

【0065】

本実施の形態にかかるインクジェット装置 15 において使用されるインクとしては、純水を含め染料系インクおよび微粒子を含有したインクを使用することができる。ここで、微粒子を含有したインクとしては、ノズル部が従来より非常に小さいため含有する微粒子の粒径も小さくする必要があり、一般的にノズル径の $1/20$ から $1/100$ 程度であれば目詰まりが発生しにくい。

【0066】

このため、本実施の形態で使用するノズル 1 のノズル径を、上述のように例えば $\phi 5 \mu\text{m}$ とすると、該ノズル径に対応するインクの微粒子径は 50 nm 以下となる。

【0067】

この場合、インクの微粒子径は、従来使用されていた最小微粒子径 $\phi 100 \text{ nm}$ よりももっと小さいものとなる。このため、特開 2000-127410 に示された微粒子を含むインクを吐出する原理のように、微粒子の帯電による移動によってメニスカス 7 の電荷を集中させ、集中した微粒子相互の静電反発力により吐出する方法では、インク中の帯電微粒子の移動速度が低下してしまい吐出の応

答速度および記録速度が遅くなってしまう。

【0068】

これに対して、本インクジェット装置15では、帯電した微粒子相互の静電反発力を用いるのではなく、微粒子を含まないインクの場合と同様にメニスカス表面の電荷により吐出を行う。この場合、インク中の微粒子における電荷の影響がメニスカス表面の電荷に影響することによる吐出不安定を解消するために、インク中の微粒子の電荷量がメニスカス表面の電荷に比べはるかに小さい値となる形状が望ましい。

【0069】

これは、インク中の微粒子における単位質量当たりの電荷量が $10\mu\text{C}/\text{g}$ 以下であれば、該微粒子同士の静電反発力および応答速度が小さくなり、またインク微粒子の質量を小さくすること、すなわちインク微粒子の径を小さくすることによりインク中の微粒子の総電荷量を減少できる。

【0070】

以下の表1に、インク中の平均微粒子径を $\phi 3\text{nm}$ から $\phi 50\text{nm}$ とした場合の吐出安定性を示す。

【0071】

【表1】

微粒子径	ノズル径			
	$\phi 0.4\mu\text{m}$	$\phi 1\mu\text{m}$	$\phi 4\mu\text{m}$	$\phi 8\mu\text{m}$
$\phi 50\text{nm}$	×	△	△	△
$\phi 30\text{nm}$	○	○	○	○
$\phi 10\text{nm}$	○	○	○	○
$\phi 3\text{nm}$	○	○	○	○

【0072】

表1中の記号は、各ノズルの吐出安定性を示しており、×：目詰まり等での吐出あり、△：連続吐出にて吐出不安定、○：安定吐出である。

【0073】

表1から、微粒子径としては $\phi 30\text{nm}$ 以下が好ましいことが分かった。特に微粒子径 $\phi 10\text{nm}$ 以下になるとインク中の微粒子1個の帯電量はインク吐出に

おける電荷としての影響がほぼ無視できるとともに、電荷による移動速度も非常に遅くなり微粒子のメニスカス中心への集中も発生しない。また、ノズル径が $\phi 3 \mu\text{m}$ 以下では、メニスカス部の電界集中により極端に最大電界強度が高くなり、微粒子 1 個毎の静電力も大きくなるため $\phi 10 \text{ nm}$ 以下の微粒子を含んだインクを用いることが好ましい。但し、微粒子径が $\phi 1 \text{ nm}$ 以下になると、微粒子の凝集および濃度の不均一の発生が大きくなるため、微粒子径は、 $\phi 1 \text{ nm}$ から $\phi 10 \text{ nm}$ の範囲が好ましい。

【0074】

ここで、ノズル 1 のノズル径と電界強度との関係について、図 3 (a) (b) ~ 図 8 (a) (b) を参照しながら以下に説明する。図 3 (a) (b) から図 8 (a) (b) に対応して、ノズル径を $\phi 0.2$ 、 0.4 、 1 、 8 、 $20 \mu\text{m}$ および参考として従来にて使用されているノズル径 $\phi 50 \mu\text{m}$ の場合の電界強度分布を示す。

【0075】

ここで、各図において、ノズル中心位置とは、ノズル 1 の吐出孔 1b のインク吐出面の中心位置を示す。また、各々の図の (a) は、ノズル 1 と対向電極 13 との距離が $2000 \mu\text{m}$ に設定されたときの電界強度分布を示し、(b) は、ノズル 1 と対向電極 13 との距離が $100 \mu\text{m}$ に設定されたときの電界強度分布を示す。なお、印加電圧は、各条件とも 200 V と一定にした。図中の分布線は、電界強度が $1 \times 10^6 \text{ V/m}$ から $1 \times 10^7 \text{ V/m}$ までの範囲を示している。

【0076】

以下の表 2 に、各条件下での最大電界強度を示す。

【0077】

【表 2】

ノズル径 (μm)	ギャップ(μm)		変動 率 (%)
	100	2000	
0.2	2.001×10^{-9}	2.00005×10^{-9}	0.05
0.4	1.001×10^{-9}	1.00005×10^{-9}	0.09
1	0.401002×10^{-9}	0.40005×10^{-9}	0.24
8	0.0510196×10^{-9}	0.05005×10^{-9}	1.94
20	0.0210476×10^{-9}	0.0200501×10^{-9}	4.98
50	$0.00911111 \times 10^{-9}$	0.00805×10^{-9}	13.18

【0078】

図3 (a) (b) ~ 図8 (a) (b) から、ノズル径が $\phi 20 \mu\text{m}$ (図7 (a) (b)) 以上だと電界強度分布は広い面積に広がっていることが分かった。また、表2から、ノズルと対向電極の距離が電界強度に影響していることも分かった。

【0079】

これらのことから、ノズル径が $\phi 8 \mu\text{m}$ (図6 (a) (b)) 以下であると電界強度は集中するとともに、対向電極の距離の変動が電界強度分布にほとんど影響することがなくなる。したがって、ノズル径が $\phi 8 \mu\text{m}$ 以下であれば、対向電極の位置精度および被記録媒体の材料特性のバラツキや厚さバラツキの影響を受けずに安定した吐出が可能となる。

【0080】

なお、ピエゾ型およびサーマル型のインクジェット装置では、液滴12が微小液滴になった場合に空気抵抗の影響が大きく、被記録媒体への液滴12の正確な着弾は困難である。

【0081】

また、従来の静電吸引方式 (例えば特開平8-238774号) では、吐出された液滴12の投影面積よりはるかに大きい領域に強い電界強度のフィールドを形成することにより、そのメニスカス7中心に電荷を集中させていた。このため、ノズル電極に対して非常に高い電圧を印加する必要があり、駆動制御が困難であり、また、放電破壊強度の制限から、形成できる微小液滴のサイズにも原理的に限界があった。

【0082】

本実施の形態の静電吸引型のインクジェット装置 15 では、ノズル径を吐出直後の液滴径よりも小さいものとした。これにより、電荷の集中領域とメニスカス 7 領域とほぼ同等にすることができ、この結果、ノズル電極 5 への印加電圧の大幅な低減が可能になるとともに、メニスカス 7 での電界強度を大幅に高くすることができた。

【0083】

これにより、インクジェット装置 15 では、電荷を帯びた液滴 12 が電界により適切に加速されるため、空気抵抗による減速が抑制され、着弾精度が向上する。また、ノズル 1 内に常に圧力を加えることで、吐出孔 1 b にメニスカス 7 がテイラーコーン状に形成されるので、メニスカス 7 に電荷が集中しやすく、ノズル電極 5 への数百 V の印加電圧にて液滴 12 の吐出可能である。

【0084】

本インクジェット装置 15 は以下の特徴を有する。

第 1 に、ノズル電極 5 と対向電極 13 との間に生じた電界により、帯電した液滴 12 に力を与えている。このため、液滴 12 は、微小液滴であるために飛翔中の空気抵抗の影響が大きくなっても、大きく減速することなく、着弾精度（被記録側基板 14 上での着弾位置精度）が向上する。

【0085】

第 2 に、高粘度のインクであっても液滴 12 として吐出が可能である。実際に 70 cP のインクの吐出が実現している。高粘度のインクを吐出できるため、インクの濃度を高くできる。

【0086】

一般にインク粘度は、メニスカス 7 の成長率に反比例し、高粘度ではメニスカス 7 が十分成長できず、液滴の吐出ができない。しかしながら、本インクジェット装置 15 では、メニスカス 7 の成長率がインクの粘度に依存せず、表面張力と帯電量に依存する。したがって、インクの溶媒に対して、その最大溶解度まで溶質材料を溶解させても、インクの吐出可能である。

【0087】

第3に、液滴12の着弾後、瞬時にインクの溶媒分が乾燥することである。液滴12の溶媒分の体積は、液滴径の3乗に比例する。したがって、溶媒分を蒸発させるために必要なエネルギーも、液滴径の3乗に比例する。また、(体積) / (表面積) の値が小さいほど、液滴12は蒸発しやすくなると考えられる。このため、液滴が小さいほど早く蒸発させることには有利である。

【0088】

従来のインクジェット装置では、吐出する液滴サイズが大きく、溶媒分が蒸発するのに時間がかかった。また、液滴を微小にしただけでは、十分な飛翔速度が得られず、運動エネルギーが熱エネルギーに変化した分だけでは、液滴の溶媒分の気化熱に達せず、着弾後瞬時に乾燥という現象が得られなかった。しかしながら、インクジェット装置(サブミクロンヘッド)15では、液滴体積を小さくしながらも、十分な飛翔速度が得られるので、着弾後瞬時に乾燥という現象が得られる。

【0089】

以上の点を確認するために下記の試験を行った。その結果について説明する。表3～表5は、従来のインクジェット方式であるピエゾ型、サーマル型および液滴径の大きい静電吸引型のインクジェット装置を用いた場合と、本発明の実施に使用するインクジェット装置15、即ち吐出する液滴径が小さい静電吸引型のインクジェット装置15を用いた場合との特性を比較したものである。

【0090】

【表3】

表3 液滴体積の影響

液滴体積	着弾精度		吐出しやすさ		乾燥速度	着弾回数
	従来	本発明	従来	本発明	本発明	本発明
0.1pl	×	○	×	○	◎	△
1pl	×	◎	×	◎	◎	○
10pl	○	—	○	—	—	—

◎：良好 ○：可能 △：不向き ×：不可能 —：適応範囲外

【0091】

表3の結果は、液滴12の着弾精度、吐出しやすさ、乾燥速度および着弾回数に対する液滴体積の影響を示したものである。なお、着弾回数とは、1画素を形

成するために必要な吐出回数のことであり、生産効率の観点から、少ない方がよいものと評価される。

【0092】

本インクジェット装置15を使用した場合には、液滴体積が0.1p1および1p1の場合にも、着弾精度および吐出しやすさにおいて、使用可能あるいは良好であったのに対し、従来のインクジェット装置では何れの項目においても不可能であった。また、本インクジェット装置15では、乾燥速度において、液滴体積が0.1p1および1p1の場合に良好である。着弾回数において、0.1p1の場合に不向き（生産効率が悪い）、1p1の場合に適している（生産効率がよい）と言える。

【0093】

【表4】

表4 粘度の影響

粘度	従来	本発明
2 c P	◎	◎
10 c P	○	◎
20 c P	△	◎
70 c p	×	◎

◎：良好 ○：可能 △：不向き ×：不可能 ー：適応範囲外

【0094】

表4の結果は、本インクジェット装置15と従来のインクジェット装置とについて、インクの各粘度に対する適性を示したものである。本インクジェット装置15では高粘度のインクの吐出が可能であった。

【0095】

【表5】

表5 濃度の影響

	吐出しやすさ		乾燥速度	着弾回数
濃度	従来	本発明	本発明	本発明
低	○	◎	△	△
中	×	◎	○	○
高	×	◎	◎	◎

◎：良好 ○：可能 △：不向き ×：不可能 ー：適応範囲外

【0096】

表5の結果は、本インクジェット装置15と従来のインクジェット装置とについて、各濃度に対する適性、即ち吐出しやすさと、本インクジェット装置15について各濃度に対する乾燥速度と着弾回数の評価結果を示したものである。

【0097】

表3の結果から、インクの吐出しやすさにおいて、従来のインクジェット装置では、中および高濃度のインクについて吐出不可能であったのに対して、本インクジェット装置15では、低濃度から高濃度のインクについて良好であった。また、本インクジェット装置15では、乾燥速度において、インクが中濃度である場合に可能、高濃度である場合に良好となった。また、生産効率の観点から、高濃度ほど着弾回数が少なくて済み、適していると言える。

【0098】

上記の結果から分かるように、本インクジェット装置15を使用した場合には、乾燥時間が大幅に短縮されることから、先に吐出した液滴が基板上で乾燥し終わるまでの待ち時間を設ける必要がなく、同一箇所に対しての吐出間隔時間を短縮でき、生産効率を向上させることができる。

【0099】

また、高濃度のインクの吐出が可能であることから、1弾の液滴に含まれる有機EL材料の割合を大きくできるので、吐出回数を少なくすることが可能となる。

【0100】

また、インクの濃度が高くなると粘度が高くなるものの、本インクジェット装置15では、高粘度の液滴を吐出可能であるので、高濃度のインクを吐出することができる。この場合、濃度が高くなると、上述のように、吐出回数を少なくすることが可能となる。

【0101】

次に、図1に示したインクジェット装置15を使用して製造されるアクティブマトリクス型の有機ELディスプレイ（有機EL表示体）、およびその製造方法について説明する。

【0102】

図9は有機EL素子50の1画素の構成を示す縦断面図である。同図に示すように、有機EL素子は、少なくとも基板51、並びに基板51上に設けられた第1電極52、有機EL層53および第2電極54を備えている。

【0103】

基板51における第1電極52側とは反対側の面には、コントラストの観点から偏光板57が設けられていることが好ましい。また、信頼性の観点から、第2電極54上には、封止膜または封止基板56が設けられていることが好ましい。

【0104】

有機EL素子50では、上述したインクジェット装置15を使用して形成されることにより、液滴が広がらず、有機EL材料を積層塗布することができる。このため、隣り合う画素同士の有機EL層が接したり、混じり合ったりすることがない。また、図示しないメタル配線にBMの役割を持たせ、画素間のコントラストを明瞭にしている。したがって、図22に示した従来の有機EL素子において形成されていた隔壁105が不要となっている。

【0105】

基板51としては、石英基板、ガラス基板などの無機材料基板、およびポリエチレンテレフタレート基板、ポリエーテルサルフォン基板、ポリイミド基板などの樹脂基板が使用可能であるものの、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0106】

有機EL層53は、少なくとも1層の有機発光層を有する。なお、有機EL層53は、有機発光層の単層構造、あるいは電荷輸送層（電子輸送層または正孔輸送層）と有機発光層との多層構造であってもよい。ここで、上記の電荷輸送層および有機発光層はそれぞれ多層構造であってもよい。また、発光層と電極の間には必要に応じてバッファ層を設けてもよい。本実施の形態において、有機層とは、有機EL層53を構成する有機発光層および電荷輸送層を意味する。

【0107】

有機EL層53は、その少なくとも1層が、有機EL層形成用塗液を用いてインクジェット法により形成される。なお、有機EL層53が多層構造である場合

、少なくとも1層の有機発光層または電荷輸送層の何れかを除く他の層は、インクジェット法、または例えば真空蒸着法などのドライプロセスやディップコート法、あるいはスピンコート法などのドライプロセスのような従来の方法で形成してもよい。本実施例では、有機EL層53は、有機発光層58と電荷輸送層55との積層構造であり。電荷輸送層55は印刷法で形成される。

【0108】

次に、上記の有機発光層の材料となる有機EL層形成用塗液について説明する。有機EL層形成用塗液は、発光層形成用塗液と電荷輸送層形成用塗液に大別できる。

【0109】

発光層形成用塗液は、有機EL素子形成に用いられる公知の低分子発光材料、高分子発光材料、高分子発光材料の前駆体、あるいは低分子発光材料と高分子材料とを両方含んだ材料などの発光材料と、レベリング剤とを溶媒に溶解もしくは分散させたものである。以下にそれぞれの材料を例示するが、これらは本発明を限定するものではない。

【0110】

公知の低分子発光材料としては、例えば、トリフェニルブタジエン、クマリン、ナイルレッド、オキサジアゾール誘導体、キレート錯体などが挙げられる。公知の高分子発光材料としては、例えば、ポリ(2-デシルオキシ-1,4-フェニレン) [DO-PPP]、ポリ[2,5-ビス{2-(N,N,N-トリエチルアンモニウム)エトキシ}-1,4-フェニレン-アルト-1,4-フェニレン] ジプロマイド [PPP-NEt₃+]、ポリ[2-(2'-エチルヘキシルオキシ)-5-メトキシ-1,4-フェニレンビニレン] [MEH-PPV]、ポリ[5-メトキシ(2-プロパノキシサルフォニド)-1,4-フェニレンビニレン] [MPS-PPV]、ポリ[2,5-ビス(ヘキシルオキシ-1,4-フェニレン)(1-シアノビニレン)] [CN-PPV]、ポリ[2-(2'-エチルヘキシルオキシ)-5-メトキシ-1,4-フェニレン-(1-シアノビニレン)] [MEH-CN-PPV]、ポリ(ジオクチルフルオレン) (PDF) などが挙げられる。

【0111】

また、公知の高分子発光材料の前駆体としては、例えば、ポリ（p-フェニレン）前駆体 [Pre-PPP]、ポリ（p-フェニレンビニレン）前駆体 [Pre-PPV]、ポリ（p-ナフタレンビニレン）前駆体 [Pre-PNV] などが挙げられる。公知の高分子材料としては、例えば、ポリカーボネート（PC）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリカルバゾール（PV Cz）などが挙げられる。

【0112】

レベリング剤としては、シリコン系化合物、フッ素系化合物、非イオン系界面活性剤、イオン系界面活性剤、チタネートカップリング剤などを用いることができ、中でもシリコン系化合物、フッ素系化合物が好ましい。シリコン系化合物としては、ジメチルシリコン、メチルシリコン、フェニルシリコン、メチルフェニルシリコン、アルキル変性シリコン、アルコキシ変性シリコン、ポリエーテル変性シリコンなどが挙げられ、中でもジメチルシリコン、メチルフェニルシリコンが好ましい。フッ素系化合物としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、フルオロアルキルメタクリレート、パーフルオロポリエーテル、パーフルオロアルキルエチレンオキシドなどが挙げられる。

【0113】

上述したような発光材料を溶解もしくは分散させるために用いる溶媒としては、多層積層膜からなる有機EL層53を形成する場合には、接する膜間での材料の混合を防ぐために、後に形成する層に使用する溶媒は、先に形成してある層を溶解させないものが好ましい。

【0114】

溶媒としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、グリセリン、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール

、1-プロパノール、オクタン、ノナン、デカン、キシレン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、ニトロベンゼンなどが挙げられ、これらの溶媒は2種以上を組み合わせた混合溶媒として用いることもできる。

【0115】

また、発光層形成用塗液には、必要に応じて、粘度調整用の添加剤；N，N-ビス（3-メチルフェニル）-N，N'-ビス（フェニル）ベンジジン [TPD]、N，N'-ジ（ナフタレン-1-イル）-N，N'-ジフェニルベンジジン [NPD] などの有機EL用または有機光導電体用の公知の正孔輸送材料；3-（4-ビフェニルイル）-4-フェニレン-5-tert-ブチルフェニル-1，2，4-トリアゾール [TAZ]、トリス（8-ヒドロキシナト）アルミニウム [Alq3] などの電子輸送材料；アクセプター、ドナーなどのドーパントなどを添加してもよい。

【0116】

有機EL層形成用塗液のもう一方の電荷輸送層形成用塗液は、公知の低分子電荷輸送材料、高分子電荷輸送材料、高分子電荷輸送材料の前駆体、あるいは低分子電荷輸送材料と高分子材料とを両方含んだ材料と、レベリング剤とを溶媒に溶解もしくは分散させたものである。以下にそれぞれの材料を例示するが、これらは本発明を限定するものではない。

【0117】

公知の低分子電荷輸送材料としては、例えば、TPD、NPD、オキサジアゾール誘導体などが挙げられる。公知の高分子電荷輸送材料としては、例えば、ポリアニリン（PANI）、3，4-ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）、ポリカルバゾール（PVCz）、ポリ（トリフェニルアミン誘導体）（Poly-TPD）、ポリ（オキサジアゾール誘導体）（Poly-OXZ）などが挙げられる。また、公知の高分子電荷輸送材料の前駆体としては、例えば、Pre-PPV、Pre-PNVなどが挙げられる。公知の高分子材料としては、例えば、PC、PMMA、PVCzなどが挙げられる。

【0118】

レベリング剤の添加は、発光材料を含まない電荷輸送層においても有効であり

、このような場合のレベリング剤としては、発光層形成用塗液において例示したような化合物が挙げられる。

【0119】

上述したような電荷輸送材料を溶解もしくは分散させるために用いる溶媒としては、多層積層膜からなる有機EL層53を形成する場合には、接する膜間での材料の混合を防ぐために、後に形成する層に使用する溶媒は、先に形成してある層を溶解させないものが好ましい。

【0120】

また、電荷輸送層形成用塗液には、必要に応じて、発光層形成用塗液において例示したような粘度調整用の添加剤、アクセプター、ドナーなどのドーパントなどを添加してもよい。

【0121】

有機EL層53を挟持する第1電極52と第2電極54の材質は、有機ELディスプレイの構成により選定される。すなわち、有機ELディスプレイにおいて、基板51が透明基板で、かつ第1電極52が透明電極である場合には、有機EL層53からの発光が基板51側から放出されるので、発光効率を高めるために、第2電極54を反射電極とするか、もしくは第2電極54の有機EL層53と隣接しない面に反射膜（図示しない）を設けるのが好ましい。逆に、第2電極54が透明電極である場合には、有機EL層53からの発光が第2電極54側から放出されるので、第1電極52を反射電極とするか、もしくは第1電極52と基板51との間に反射膜（図示しない）を設けるのが好ましい。

【0122】

上記透明電極の材質としては、例えば、CuI、ITO（インジウム錫酸化物）、SnO₂、ZnOなどが挙げられ、反射電極の材質としては、例えば、アルミニウムおよびカルシウムなどの金属、マグネシウム-銀およびリチウム-アルミニウムなどの合金、マグネシウム/銀、マグネシウム/銀のような金属同士の積層膜、ならびにフッ化リチウム/アルミニウムのような絶縁体と金属との積層膜などが挙げられるが、特にこれらに限定されない。

【0123】

上記の電極材料を用いて基板 5 1 上に第 1 電極 5 2 を形成し、有機 EL 層 5 3 上に第 2 電極 5 4 を形成する。その方法は特に限定されず、スパッタ、EB 蒸着、抵抗加熱蒸着などのドライプロセスが挙げられる。また、上記の電極材料を樹脂中に分散して、印刷法、インクジェット法などのウエットプロセスで第 1 電極 5 2 もしくは第 2 電極 5 4 を形成することもできる。

【0124】

次に、有機 EL 素子（画素）の配置形態について説明する。本発明の有機 EL ディスプレイ（有機 EL 表示体）の画素の配置は、例えば、図 10（a）に示されるように、赤色（R）発光画素 6 1、緑色（G）発光画素 6 2 および青色（B）発光画素 6 3 がマトリックス状に配置されたストライプ配列が挙げられる。さらに、画素の配置は、図 10（b）、図 10（c）にそれぞれ示されるようなモザイク配列、デルタ配列であってもよい。R 発光画素 6 1、G 発光画素 6 2 および B 発光画素 6 3 それぞれの占有面積の割合は、必ずしも 1 : 1 : 1 である必要はない。各画素の占有面積は、同一であっても、各画素によって異なってもよい。

【0125】

一般に、異なる発光色をもつ画素間には、発光層の混じり合いを防止するために、隔壁を設けるのが好ましい。しかしながら、本発明の製造方法の場合、発光層を形成するインクは着弾後瞬時に乾燥するため、液滴が広がらず、有機 EL 材料を積層塗布することができる。このため、隣り合う画素同士の有機 EL 層が接したり、混じりあったりすることがない。このため、隔壁の作製を省略することができる。

【0126】

一方、隔壁は、隣り合う画素のコントラストを明瞭にする目的で作製してもよい。この場合、隔壁の高さは、発光層の混じり合いを防止する役割を持たせる必要がないので、発光層より小さくてもよい。

【0127】

隔壁は、単層構造でも多層構造でもよく、各画素間に配置されていてもよく、異なる発光色間に配置されていてもよい。隔壁の材質は、発光材料、電荷輸送材

料や高分子材料を溶解もしくは分散した溶媒、すなわち発光層形成用塗液または電荷輸送層形成用塗液の溶媒に不溶もしくは難溶であるものが好ましい。ディスプレイとしての表示品位を向上させる意味で、ブラックマトリックス (BM) 用の材料 (例えば、クロムおよび樹脂ブラックなど) を用いるのが特に好ましい。

【0128】

次に、各画素に対応した第1電極52と第2電極54間の接続方法について説明する。本発明の有機ELディスプレイは、例えば、図11に示されるように、第1電極52もしくは第2電極54が薄膜トランジスタ (TFT) 64を介して共通の配線に接続されていてもよい。なお、図中において、65はソースバスライン、66はゲートバスラインをそれぞれ示す。また、有機ELディスプレイは、有機EL層53を挟持する第1電極52と第2電極54とが共通の基板51上において互いに直行するストライプ状の電極になるように形成されていてもよく、また、第1電極52もしくは第2電極54がそれぞれの画素に独立の電極であってもよい。

【0129】

本実施の形態の有機ELディスプレイは、図11に示すように、複数の画素がマトリックス状に配置されており、これらの画素に複数の発光色をもたせることにより、フルカラー表示が可能となる。複数の発光色としては、赤色、緑色および青色の組合せが好ましい。

【0130】

次に、有機ELディスプレイにおける有機EL基板の製造方法について図12および図13に基づいて説明する。

【0131】

まず、図12 (a) に示すように、膜厚130 nmのITO付きガラス基板 (基板51) に対し、マスク67を使用するフォトリソグラフィ法により、第1電極52としてピッチ120 μm で幅100 μm のITO透明ストライプ電極を形成した。

【0132】

次に、この基板を、従来のウェットプロセス (イソプロピルアルコール、アセ

トンおよび純水)により洗浄し、さらに従来のドライプロセス(UVオゾン処理およびプラズマ処理)により洗浄した。

【0133】

次に、図12(b)に示すように、凸版印刷装置68を用いて、PEDOT水溶液(PEDOT/PSSを純粋とエチレングリコールの混合溶液に溶解させたもの)の正孔輸送層形成用塗液を転写し、膜厚50nmの電荷(正孔)輸送層55を形成した。なお、凸版印刷装置68は、ロール部69に電荷(正孔)輸送層形成用塗液を供給するロール基板70を設けたものである。

【0134】

次に、図12(c)に示すように、インクジェット装置15を用いて、テトラメチルベンゼンに、赤色発光材料を溶解した赤色発光層形成用塗液、緑色発光材料を溶解した緑色発光層形成用塗液、および青色発光材料を溶解した青色発光層形成用塗液を各色の発光層形成領域に塗布した。

【0135】

この図12(c)に示した発光層形成工程においては、まず、図13(a)に示す第1の工程において、RGBの3色のうち、第1色としてのRの顔料を分散させたインク(赤色発光層形成用塗液)の液滴12を、インクジェット装置15によって噴射し、R発光画素61を形成する。

【0136】

この場合、液滴12は、着弾後瞬時に乾燥するため、着弾面積が拡がらない。したがって、画素形成領域を区画するための隔壁や親撥水の領域の形成が不要である。

【0137】

ここで、1弾の液滴に含まれる有機EL材料の体積Vは、体積濃度が η (%)のとき、

$$V = (4/3) \times \pi \times (D/2)^3 \times (\eta/100)$$

となる。液滴サイズは $\phi D \mu\text{m}$ 径であり、着弾時に κ 倍の径に拡がると考える。

【0138】

1弾で形成される有機EL層厚さが、所望する有機EL層厚さ t の $1/\alpha$ にな

るとき、即ち重ね打ちによる積層数が α のとき、

$$V / (\pi \times ((D/2) \times \kappa)^2) = t / \alpha$$

が成り立つ。

【0139】

この式を整理すると、

$$\eta = \beta \times t / (\alpha \times D)$$

である。

【0140】

$\beta = 150 \times \kappa^2$ であるから、着弾時に1.5倍の径に拡がると考えると、 $\kappa = 1.5$ なので、

$$\eta = 340 \times t / (\alpha \times D)$$

となる。

【0141】

有機EL層53の所望の厚さが $0.05 \mu\text{m}$ であり、液滴12のサイズが約 $8 \mu\text{m}$ 径であるとき、インクの濃度は次のようにして決定される。

【0142】

画素作製時間を短縮するために液滴12の重ね打ち回数を少なくする。積層回数は、液滴着弾面積、1画素の面積、ヘッド（インクジェット装置15）の駆動周波数、ヘッドのノズル数などにより決まる。

【0143】

液滴12の重ね打ち回数を100回以下（ $\alpha \leq 100$ ）とした場合、必要となるインクの体積濃度 η は、

$$\eta = 3.4 \times t / D = 0.02\%$$

となる。さらに重ね打ち回数を減らすため、10回以下（ $\alpha \leq 10$ ）とした場合、同様に、

$$\eta = 34 \times t / D = 0.2\%$$

となる。

【0144】

また、有機EL層53の表面はなるべく平坦な方が好ましい。このため、液滴

12の着弾位置をずらしながら、複数回、有機EL材料を重ねていくのが好ましい。本実施の形態では、2回以上($\alpha \geq 2$)の重ね打ちを行った。この場合、下段側の隣り合う着弾位置の中心同士の間位置に上段側の液滴12の着弾中心を設定した。これにより、有機EL層53の表面の十分な平滑さが得られた。このときの必要とするインクの体積濃度 η は、

$$\eta = 170 \times t / D = 1\%$$

となる。

【0145】

表4には、インクの濃度、インクの粘度、有機EL層53の生産効率および有機EL層53の表面平滑性に対する着弾した液滴12の積層数(α)の影響について調べた結果を示す。

【0146】

【表6】

表6 積層数の影響

	濃度	粘度	生産効率	表面平滑性
$\alpha = 1$	2%	50 cP以上	◎	△
$\alpha = 2$	1%	20 cP	◎	○
$\alpha = 10$	0.2%	2.3 cP	○	◎
$\alpha = 100$	0.02%	2.2 cP	○	◎
$\alpha = 1000$	0.002%	2.2 cP	△	◎

◎：良好 ○：可能 △：不向き ×：不可能 —：適応範囲外

【0147】

表6の結果から、生産効率と表面平滑性とを考慮した場合、積層数(α)を2～数百の間に設定し、それに応じてインクの体積濃度を決定するのが好ましいことが分かった。ここでは、生産効率を優先して、 α を2に設定する。このとき、体積濃度は1%であり、インク粘度は20 cPである。これは、従来のインクジェット装置では吐出が困難なものであったが、本インクジェット装置15では吐出が容易である。

【0148】

上記の結果から、有機EL層53の表面が十分平滑となり、重ね打ち回数が最も少ないのは、体積濃度1%の場合である。この体積濃度は、従来のインクジェット装置で用いられる有機EL層形成用インクの体積濃度0.7%（粘度9.7

c P) に比べて、高濃度であり、かつ液滴サイズが小さい。インクジェット装置 15 を用いることによって、高粘度のインクの吐出が可能であり、液滴 12 の飛翔速度が電界により加速されるので、液滴 12 は着弾後瞬時に乾燥する。

【0149】

図 13 (a) に示す第 1 の工程において R 発光画素 61 を形成する場合には、インクジェット装置 15 のノズル 1 を備えるヘッドまたは被記録側基板 14 (基板 51) を送り方向に移動させながら液滴 12 の吐出を行なう。この場合、前弾に対して次弾はわずかにずれた位置に重ね打ちする。これにより、所望する厚さの R 画素 61 が得られる。

【0150】

同様に、図 13 (b) に示す第 2 の工程において、RGB の 3 色のうちの第 2 色としての G の顔料を分散させたインクの液滴 12 を、インクジェット装置 15 によって噴射し、所望の厚さの G 発光画素 62 を形成する。

【0151】

同様に、図 13 (c) に示す第 3 の工程において、RGB の 3 色のうちの第 3 色としての B の顔料を分散させたインクの液滴 12 を、インクジェット装置 15 によって噴射し、所望の厚さの B 発光画素 63 を形成する。なお、R 発光画素 61、G 発光画素 62 および B 発光画素 63 の形成順序については、上記の順序に限定されることなく、適宜の変更が可能である。

【0152】

各色の発光層材質や溶媒材質、発光層寸法が異なる場合では、最適な体積濃度も異なる。発光層材料の体積濃度が高くなるほど、重ね打ち回数が減り、生産効率が向上するが、インク粘度が大きくなる。インクジェット装置 15 は本実施の形態で用いられたインクの粘度 20 c P より大きい粘度の吐出が可能であり、さらにインクの体積濃度を高くできる。

【0153】

有機 EL 層 53 の形成後、シャドウマスクを用い、Al と Li を共蒸着して、第 2 電極 54 としての AlLi 合金電極を形成した。最後に得られた素子を、封止基板 56 となるエポキシ樹脂を用いて封止し、有機 EL ディスプレイを作製し

た。

【0154】

以上のようにして得られた有機ELディスプレイに30Vのパルス電圧を印加して、発光状態を観察したところ、すべての画素から発光が得られ、第1電極52と第2電極54との間、第1電極52同士の間および第2電極54同士の間でのショートは発生せず、また各色の発光層同士の混じり合いによる混色は観測されなかった。

【0155】

また、有機発光層58の膜厚の不均一による画素内での発光の不均一は観測されなかった。

【0156】

インクジェット装置15は、有機ELディスプレイの1画素に対して、複数のインク液滴を吐出するものであるので、1画素に対して1ノズルである必要はなく、複数のノズルを使用してもよい。また、有機ELディスプレイの1画素を充填するのにインクの吐出を連続的行なう必要はなく、複数回に分けて行なってもよい。

【0157】

また、有機EL層53を形成する場合に、全ての液滴を速乾性の微小液滴にする必要はなく、最初の着弾液を大きくして概形を形成し、その後、インクジェット装置（サブミクロンヘッド）15を使用して微小液滴の吐出を行ない、厚さの微調整、ムラの修正を行なってもよい。

【0158】

上記の実施形態においては、3色の発光画素ともインクジェット法（インクジェット装置15）を用いて形成したが、任意の1色または2色を、スピコート法やオフセット印刷法、あるいは電着法などを用いて形成してもよい。

【0159】

また、上記実施形態において、多層構造である有機EL層53のうち、有機発光層58をインクジェット法で、電荷輸送層55を印刷法で形成したが、両方、または、電荷輸送層55のみをインクジェット法で形成してもよい。

【0160】

また、上記実施形態において、第1色はRであり、第2色はBであったが、第1色をBにして第2色をRにするなど、色の順序を変更してもよい。

【0161】

また、上記実施形態はストライプ画素配列の有機EL基板を製造する場合について説明したが、図10に示したような色画素配列がデルタ形状の有機EL基板、あるいはその他の有機EL基板であってもよい。

【0162】

また、本実施形態のインクジェット装置（サブミクロンヘッド）15を用いたインクジェット法では、液滴着弾後瞬時に乾燥するため、液滴が隣り合う画素同士で混じり合うことがないので、従来のインクジェット法におけるような画素間の境界、あるいはインク（液滴）の流出を防ぐ壁としてのBMが不要である。また、配線メタルによって画素部分以外の部分を遮光するので、有機EL基板に特別にBMを設ける必要がない。したがって、有機EL基板の製造コストが安価になる。なお、上記実施形態においては、BMを設けなかったが、コストアップが許容されるならば、BMを形成してもよい。

【0163】

本インクジェット装置15では、従来のインクジェット装置では実現できない高粘度の液滴を吐出できるため、有機EL材料の濃度を高くでき、かつ液滴の微小化が可能である。したがって、着弾後瞬時に乾燥という従来には得られない効果があり、このため、重ね打の回数を減らし、かつ重ね打ちにおける前弾と次弾とのインターバル時間を短縮し、作業性を向上させることができる。

【0164】

さらに、本インクジェット装置15は、ノズル1と記録媒体（対向電極13）との間の電圧を小さくすることができるので、正孔注入層を破壊する危険性がない。

【0165】

また、静電吸引方式ではない従来のインクジェット装置を使用し、吐出する液滴径を小さくした場合であっても、上述したように、インク体積濃度の増加、十

分な飛弾速度が実現できず、その結果として、着弾後瞬時乾燥による重ね打ち作業の効率化は実現できない。

【0166】

以下に、アクティブマトリクス型有機EL表示体の製造に使用可能なインクジェット装置15の構成について、さらに検討した結果について示す。

【0167】

上記ノズル1のノズル径とメニスカス7の最大電界強度と強電界領域の関係を図14に示す。

【0168】

図14に示すグラフから、ノズル径が $\phi 4 \mu\text{m}$ 以下になると、電界集中が極端に大きくなり最大電界強度を高くすることができるのが分かった。これによって、インクの初期吐出速度を大きくすることができるので、インク（液滴）の飛翔安定性が増すとともに、メニスカス部での電荷の移動速度が増すため吐出応答性が向上する。

【0169】

続いて、吐出したインクの液滴12における帯電可能な最大電荷量について、以下に説明する。液滴12に帯電可能な電荷量は、液滴12のレイリー分裂を考慮した以下の(1)式で示される。

【0170】

$$q = 8 \times \pi \times (\epsilon_0 \times \gamma \times r^3)^2 \quad (1)$$

ここで、 q はレイリー限界を与える電荷量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 γ はインクの表面張力、 r はインク液滴の半径である。

【0171】

上記(1)式で求められる電荷量 q がレイリー限界値に近い程、同じ電界強度でも静電力が強く、吐出の安定性が向上するが、レイリー限界値に近すぎると、逆にノズル1の吐出孔1bでインクの霧散が発生してしまい、吐出安定性に欠けてしまう。

【0172】

ここで、ノズルのノズル径とメニスカス部で吐出する液滴が飛翔を開始する吐

出開始電圧、該初期吐出液滴のレイリー限界での電圧値および吐出開始電圧とレイリー限界電圧値の比との関係を示すグラフを図15に示す。

【0173】

図15に示すグラフから、ノズル径が $\phi 0.2 \mu\text{m}$ から $\phi 4 \mu\text{m}$ の範囲において、吐出開始電圧とレイリー限界電圧値の比が0.6を超え、液滴の帯電効率が良い結果となっており、該範囲において安定した吐出が行えることが分かった。

【0174】

例えば、図16に示すノズル径とメニスカス部の強電界 ($1 \times 10^6 \text{V/m}$ 以上) の領域の関係で表されるグラフでは、ノズル径が $\phi 0.2$ 以下になると電界集中の領域が極端に狭くなることが示されている。このことから、吐出する液滴は、加速するためのエネルギーを十分に受ける事ができず飛翔安定性が悪くなることを示す。よって、ノズル径は $\phi 0.2 \mu\text{m}$ より大きいく設定する必要がある。

【0175】

次に、上記構成のインクジェット装置を実際に駆動する場合の印加電圧、すなわち液滴の吐出開始電圧以上の電圧で最適な電圧値を変動した場合の最大電界強度から誘導されるメニスカス部の初期吐出液滴を一定とした場合の該液滴の電荷量と、液滴の表面張力からくるレイリー限界値との関係を図17のグラフに示す。

【0176】

図17に示すグラフにおいて、A点は上記液滴の電荷量と液滴の表面張力からくるレイリー限界値との交点であり、インクへの印加電圧が、A点より高い電圧であれば、初期吐出液滴にはほぼレイリー限界に近い最大電荷量が形成されており、A点より低い電圧であればレイリー限界以下でかつ吐出に必要な電荷量が形成されていることを示している。

【0177】

ここで、吐出液滴の運動方程式にのみ着目すると、強電界かつ最大電荷量の吐出エネルギーとして最適な条件での飛翔が行われるため、印加電圧としてはA点より高い電圧が好ましい。

【0178】

ところで、図18に、環境湿度を50%とした場合のインク（ここでは純水）の初期吐出液滴径と乾燥時間（液滴の溶剤が全て蒸発してしまう時間）との関係を示すグラフを示す。このグラフから、初期吐出液滴径が小さい場合には、蒸発によるインクの液滴径の変化が非常に早く、飛翔中の短い時間においても乾燥が進んでしまうことが分かる。

【0179】

このため、初期吐出時に最大電荷量が液滴に形成されていると乾燥による液滴径の減少すなわち電荷が形成されている液滴の表面積が減少することにより、インクの飛翔中にレイリー分裂が発生し、過分の電荷を放出する際に電荷は液滴の一部を引き連れて放出されるため、蒸発以上の飛翔液滴の減少が発生することとなる。

【0180】

従って、着弾時の液滴径のバラツキおよび着弾精度が悪化するとともに、ノズルと被記録媒体中に分裂したミストが浮遊することになり、被記録媒体を汚染することになる。このため、安定した吐出ドットの形成を考慮すると、初期吐出液滴に誘導される電荷量をレイリー限界に相当する電荷量よりもある程度小さくする必要がある。この場合、該電荷量をレイリー限界値に相当する電荷量の95%程度では、着弾ドット径のバラツキの精度が向上できず、結果的として90%以下にすることが好ましい。

【0181】

具体的な数値としては、ノズル孔径を針電極の先端形状と見なした場合のメニスカスの最大電界強度による初期吐出液滴径のレイリー限界を算出し、該算出値以下の範囲とすることにより着弾時の液滴のバラツキを抑えることができた。これは、吐出液滴が分離する直前の表面積が吐出直後の液滴に比べ小さく、かつ電荷の移動時間のタイムラグにより、実際の初期吐出液滴に誘導される電荷量は、上記計算により求められる電荷量より小さくなっているためと考えられる。

【0182】

このような条件であれば、飛翔時のレイリー分裂を防げると共にメニスカス部

での吐出液滴の分離時に電荷量が多いことによるミスト化等の安定吐出を軽減する事ができる。

【0183】

なお、帯電した液滴は、蒸気圧が減少して蒸発しにくくなる。これは、以下の(2)式から分かる。

【0184】

$$RT\rho/M \times \log(P/P_0) = 2\gamma/r - q^2/(8\pi r^4) \quad (2)$$

ここで、Rは気体定数、Mは気体の分子量、Tは気体の温度、 ρ は気体の密度、Pは微小液滴での蒸気圧、P₀は平面での蒸気圧、 γ はインクの表面張力、rはインク液滴の半径である。

【0185】

上記の(2)式に示されるように、帯電した液滴は、該液滴の帯電量により蒸気圧が減少するもので、帯電量が少なすぎると蒸発の緩和に影響が少ないため、レイリー限界に相当する電界強度および電圧値の60%以上が好ましい結果となった。この結果は、上記と同様にノズル孔径を針電極の先端形状と見なした場合のメニスカスの最大電界強度による初期吐出液滴径のレイリー限界を算出し、該算出値の0.8倍以上の範囲を示すことと同じである。

【0186】

特に、図18に示すように、初期吐出液滴径が $\phi 5 \mu m$ 以下になると乾燥時間は極端に短くなり蒸発の影響を受けやすくなるため、初期吐出液滴の電荷量を低く抑えることは蒸発を抑える観点からより効果があることが分かる。なお、図18に示す乾燥時間と初期吐出液滴径との関係を求める場合の周囲湿度は50%とした。

【0187】

また、吐出液滴の乾燥を考慮すると、被記録媒体までの液体の吐出時間を短くする必要がある。

【0188】

ここで、吐出液滴がメニスカス部より分離してノズルより被記録媒体に着弾するまでの平均飛翔速度を5m/s、10m/s、20m/s、30m/s、40

m/s、50 m/sとして、吐出の安定性と着弾ドットの位置精度を比較し、以下の表7に示す。

【0189】

【表7】

初期吐出液滴径 平均吐出速度	$\phi 0.4 \mu\text{m}$		$\phi 1 \mu\text{m}$		$\phi 3 \mu\text{m}$	
	吐出安定性	着弾精度	吐出安定性	着弾精度	吐出安定性	着弾精度
5m/s	×(着弾せず)		△	△	○	△
10m/s	○	○	○	○	○	○
20m/s	○	◎	○	◎	○	◎
30m/s	○	◎	○	◎	○	◎
40m/s	○	◎	○	◎	○	◎
50m/s	×(ミスト発生)		×(ミスト発生)		×(ミスト発生)	

【0190】

表7中の吐出安定性の記号において、×：ほとんど吐出せず、△：連続吐出にて不吐出あり、○：不吐出なしを示しており、着弾精度の記号においては、×：着弾ズレ>着弾ドット径、△：着弾ズレ>着弾ドット径×0.5、○：着弾ズレ<着弾ドット径×0.5、◎：着弾ズレ<着弾ドット径×0.2を示している。

【0191】

上記の表7から分かるように、平均飛翔速度5 m/sでは、着弾精度が悪く、吐出安定性も悪くなる。特に、ノズル径が $\phi 1 \mu\text{m}$ 以下では、吐出速度が遅いと液滴にかかる空気抵抗の要因が大きいかつ蒸発によるドット径の更なる微少化により、着弾できない場合があった。逆に、平均飛翔速度50 m/sでは、印加電圧を高くする必要があるため、メニスカス部での電界強度が非常に強くなり、吐出液滴のミスト化が頻繁に発生してしまい、安定した吐出が難しいことが分かった。

【0192】

以上のことから、吐出液滴がメニスカス部より分離して被記録媒体に着弾するまでの平均飛翔速度は10 m/sから40 m/sの間が好ましいことが分かった。

【0193】

ところで、図18では、周囲湿度として50%とした場合の、初期吐出液滴径

と乾燥時間との関係を示したが、図19では、初期吐出液滴径が $\phi 0.5 \mu\text{m}$ でノズルと被記録媒体の距離を 0.2 mm とした場合の周囲湿度と乾燥時間の関係を示す。

【0194】

図19に示すグラフから、周囲湿度が60%以下では該乾燥速度の数値は大きく変動しないことが分かった。しかしながら、周囲湿度が70%を超えるとインクの蒸発を極端に抑える事が可能であり、周囲湿度を70%以上とする場合には、上記条件等の影響は低いものとなり、特に周囲湿度を95%以上に設定すると乾燥の影響をほぼ無視する事ができ、本発明のインクジェット記録装置の設計条件の自由度を広くかつ適用範囲を広げる事が可能であることが分かった。

【0195】

ここで、ノズル径を $\phi 1$ および $\phi 3 \mu\text{m}$ として、初期吐出液滴径を変動した場合の吐出安定性および吐出ドット径バラツキ（着弾バラツキ）を以下の表8に示す。なお、ノズルによる初期吐出径は、印加電圧値を変動することにより制御可能であり、又印加する電圧パルスのパルス幅を調整する事によっても制御可能であり、ここでは、同一ノズル径での電界強度の影響を排除するため、前記パルス幅を変動させて初期吐出径を調整している。

【0196】

【表8】

初期吐出 液滴径 (μm)	ノズル径 (μm)					
	$\phi 1$		$\phi 3$		$\phi 5$	
	バラツキ	吐出安定性	バラツキ	吐出安定性	バラツキ	吐出安定性
$\phi 1$	Δ	\bigcirc	\times		\times	
$\phi 1.5$	\odot	\odot	\times		\times	
$\phi 2$	\odot	\odot	\times		\times	
$\phi 3$	\odot	\bigcirc	Δ	Δ	\times	
$\phi 5$	\bigcirc	Δ	\odot	\odot	Δ	Δ
$\phi 7$	\times		\odot	\bigcirc	\odot	\bigcirc
$\phi 10$	\times		Δ	\bigcirc	\odot	\odot
$\phi 15$	\times		Δ	Δ	\bigcirc	\bigcirc
$\phi 20$	\times		\times		\bigcirc	Δ

【0197】

表8中の吐出安定性の記号において、 \times :ほとんど吐出せず、 Δ :10分間連

続吐出にて不吐出あり、○：10分間連続吐出にて不吐出なし、◎：30分間連続吐出にて不吐出なしを示しており、バラツキの記号においては、△：着弾ドットのバラツキ>着弾ドット径×0.2、○：着弾ドットのバラツキ≤着弾ドット径×0.2、◎：着弾ドットのバラツキ≤着弾ドット径×0.1を示している。

【0198】

表8から、ノズル径に対し1.5倍～3倍程度において吐出の安定性が良く、特に1.5倍～2倍において着弾ドット径のバラツキが極端に抑えられることが分かった。これは、メニスカス部から引き出されるインク形状を液柱と見なした場合、該液柱の表面積が該液柱の体積分の球の表面積より大きくなる条件での液滴分離が最も安定するためと考えられる。

【0199】

上記の構成によれば、インクの吐出直後の液滴量が1p1以下の微少なインク液滴を吐出する静電吸引型インクジェット記録装置において、ノズル1の吐出孔1bの直径を、インクの吐出直後の液滴直径よりも小さくすることによりノズル1のメニスカス7に吐出のための電界を集中させることができるので、インクを吐出するのに必要な印加電圧を大幅に下げることができ、個々に分離、吐出する液滴の径のバラツキを小さく安定した吐出を実現可能とした。

【0200】

また、従来必要とされていたバイアス電圧の印加が不要となり、駆動電圧を正負交互に印加する事が可能となり、被記録媒体の表面電位の増加による着弾精度への影響を軽減する事ができた。

【0201】

また、ノズルの孔の直径を $\phi 8 \mu\text{m}$ 以下の範囲とすることによりノズルのメニスカス部に電界を集中させることができると共に、対向電極の位置精度および被記録媒体の材料特性のバラツキや厚さバラツキの影響を受けずに安定した吐出が可能となった。

【0202】

特に、ノズル1の吐出孔1bの直径を $\phi 0.4 \mu\text{m}$ 以上 $\phi 4 \mu\text{m}$ 以下の範囲とすることにより、電界集中が極端に大きくなる。このように、最大電界強度を高

くすることが、インクの初期吐出速度を大きくすることになるので、飛翔安定性が増すとともに、メニスカス部での電荷の移動速度が増すため吐出応答性が向上すると共に、レイリー分裂の影響による着弾ドット径のバラツキを抑える事ができる。

【0203】

更に、ノズル1からのインクの吐出直後の液滴直径を、ノズル1の吐出孔1bの直径の1.5倍から3倍以下の範囲とすることにより、吐出の安定性が向上でき、特にインクの吐出直後の液滴直径を該ノズル径の1.5倍から2倍以下の範囲とすることにより吐出ドット径のバラツキを極端に抑えることができる。

【0204】

本実施の形態では、上述のように、インク室2内のインクに負圧が印加された例について説明したが、インクに正圧が印加された場合でも構わない。インク室2内のインクに正圧を印加するには、例えば、図20に示すように、インク供給路23の図示しないインクタンク側にポンプ24を設け、該ポンプ24を用いてインク室2内のインクに正圧を印加することが考えられる。この場合、インク室2からのインク吐出のタイミングに合わせて駆動させるように、プロセス制御部25とは別のプロセス制御部26を用いて上記ポンプ24を駆動制御すればよい。このように、インク室2内のインクに正圧を印加するようになれば、メニスカス部の凸形状を静電力で形成する手間が省け、印加電圧の低減および応答速度の向上を図ることができる。

【0205】

なお、本実施の形態では、説明の簡単化のため単一ノズルを備えたインクジェット装置について説明を行なったが、これに限定されるものではなく、隣接ノズルでの電界強度の影響を考慮した設計を行えば、複数のノズルを有するマルチヘッドを備えたインクジェット装置にも適用可能である。

【0206】

更に、本実施の形態では、対向電極13を常に設けたインクジェット装置について説明したが、表2から分かるように、対向電極13とノズル1の吐出孔1bとの間の距離（ギャップ）は、被記録媒体とノズル間の電界強度にほとんど影響

せず、該被記録媒体とノズル間の距離が近く、被記録媒体の表面電位が安定しているならば対向電極は不要となる。

【0207】

本願発明者等は、図21に示すように、従来方法において、静電吸引の過程において形成されるノズル部41のテーラーコーン形状の流体のメニスカス42の液滴吐出直前の先端部曲率44とほぼ同等サイズのノズル径になるように、流体吐出孔側が絞り込まれたノズル43を使用することにより、広範囲に必要であった電場の形成を狭くでき、かつメニスカスでの電荷の移動量を少なくできることを見出した。

【0208】

本願発明者等は、上記の原理を利用して、さらに、ノズル先端部の流体吐出孔の直径を、吐出直後の流体の液滴径よりも小さく設定することで、電荷の集中領域とメニスカス領域とをほぼ同じにできることを見出した。

【0209】

【発明の効果】

以上のように、本発明のアクティブマトリクス型有機EL表示体の製造方法は、インクジェット方式により、有機EL層材料を含む液体をノズルの吐出孔から液滴として吐出し、有機EL層を形成するアクティブマトリクス型有機EL表示体の製造方法において、前記吐出孔の径が前記液滴の径よりも小さい静電吸引型インクジェット装置を使用し、このインクジェット装置のノズルから1滴の量が1 p l以下の液滴を吐出する構成である。

【0210】

上記の構成によれば、ノズルから吐出される液滴の1滴の量が1 p l以下であるので、液滴は基板上の有機EL層形成領域に着弾後瞬時に乾燥する。したがって、液滴は基板上に着弾後に移動し難く、正確な位置に有機EL層を形成することができる。この点は、複数の液滴を吐出し、それらを積層して所望の厚みを有する1個の有機EL層を形成する場合も同様であり、後に着弾した液滴が先に着弾した液滴に影響されて移動するといった事態を回避可能である。

【0211】

これにより、本発明の製造方法によれば、インクジェット方式における利点を生かし、特に有機EL層形成領域（画素領域）の周りに隔壁を形成することや撥液領域および親液領域等を設けることなく、容易かつ低コストに有機EL層を形成することができる。

【0212】

また、ノズルの吐出孔の径が液滴の径よりも小さい静電吸引型インクジェット装置を使用しているので、静電吸引用の電界を生じさせる印加電圧を低い値に抑制しながら、1p1以下の微小な液滴の吐出が可能となる。また、液滴を吐出する際に、液滴に電荷が集中しやすく、液滴周囲の電界強度の変動が小さくなるので、安定した吐出が可能となる。この結果、高周波数での吐出駆動を行ないながら、連続的な液滴の吐出が可能となり、生産効率が向上する。

【0213】

上記のアクティブマトリクス型有機EL表示体の製造方法は、前記液体として、体積濃度が、同一の有機EL層形成領域に重ね打ちされた前記液滴により形成される積層数から求まる値のものを使用する構成としてもよい。

【0214】

吐出する液滴が小さくなれば、1弾の液滴によって形成される有機EL層の厚さが薄くなるので、所望の厚さを得るためには複数弾の液滴による層を積層する必要がある。この場合、積層数が増加すれば、その分、作業時間が増加する。そこで、体積濃度が、同一の有機EL層形成領域に重ね打ちされた液滴により形成される積層数から求まる値の液体（インク）を使用し、積層数に応じて液体の体積濃度を調整する。この場合、液体の体積濃度を高く設定すれば、上記の積層数が減少するので、液滴の吐出回数が減少し、生産効率の向上が可能となる。

【0215】

また、本発明のアクティブマトリクス型有機EL表示体の製造方法は、インクジェット方式により、ノズルの吐出孔から有機EL層材料を含む液体を液滴として吐出し、有機EL層を形成するアクティブマトリクス型有機EL表示体の製造方法において、ノズルから1滴の量が1p1以下の液滴を吐出する静電吸引型インクジェット装置を使用し、同一の有機EL層形成領域に重ね打ちされた前記液

滴により形成される積層数を α 、液滴径に対する、有機 EL 層形成領域に着弾した液滴の着弾径の比から求まる値を β 、液滴径を D 、形成する有機 EL 層の厚さを t としたときに、前記液体として、体積濃度 η (%) が略 $\beta \times t / (\alpha \times D)$ となるものを使用する構成である。

【0216】

上記の構成によれば、ノズルから吐出される液滴の 1 滴の量が 1 p l 以下であるので、液滴は基板上の有機 EL 層形成領域に着弾後瞬時に乾燥する。したがって、液滴は基板上に着弾後に移動し難く、正確な位置に有機 EL 層を形成することができる。この点は、複数の液滴を吐出し、それらを積層して所望の厚みを有する 1 個の有機 EL 層を形成する場合も同様であり、後に着弾した液滴が先に着弾した液滴に影響されて移動するといった事態を回避可能である。

【0217】

これにより、本発明の製造方法によれば、インクジェット方式における利点を生かし、特に有機 EL 層形成領域（画素領域）の周りに隔壁を形成することや撥液領域および親液領域等を設けることなく、容易かつ低コストに有機 EL 層を形成することができる。

【0218】

また、吐出する液滴が小さくなれば、1 弾の液滴によって形成される有機 EL 層の厚さが薄くなるので、所望の厚さを得るためには複数弾の液滴による層を積層する必要がある。この場合、積層数が増加すれば、その分、作業時間が増加する。そこで、液体（インク）の体積濃度を上記の式を満たすようにして高濃度に設定すれば、上記の積層数が減少するので、液滴の吐出回数が減少し、生産効率の向上が可能となる。

【0219】

上記のアクティブマトリクス型有機 EL 表示体の製造方法は、静電吸引型インクジェット装置として、前記吐出孔の径が前記液滴の径よりも小さいものを使用する構成としてもよい。

【0220】

上記の構成によれば、静電吸引用の電界を生じさせる印加電圧を低い値に抑制

しながら、1 p l 以下の微小な液滴の吐出が可能となる。また、液滴を吐出する際に、液滴に電荷が集中しやすく、液滴周囲の電界強度の変動が小さくなるので、安定した吐出が可能となる。この結果、高周波数での吐出駆動を行ないながら、連続的な液滴の吐出が可能となり、生産効率が向上する。

【0221】

上記のアクティブマトリクス型有機EL表示体の製造方法は、前記液体として、粘度が20 c P以上のものを使用する構成としてもよい。

【0222】

上記の構成によれば、液体（インク）として粘度が20 c P以上の高粘度のインクを用いることにより、複数弾の液滴による積層数が減少するので、液滴の吐出回数が減少し、生産効率の向上が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施の一形態における有機ELディスプレイの製造に使用するインクジェット装置を示す概略の断面図である。

【図2】

図2（a）は、図1に示したノズルにおける、インクのメニスカスの挙動を示すものであって、インクの吐出前の状態を示す説明図、図2（b）は同ノズルから張り出した状態を示す説明図、図2（c）は同液滴吐出直前の状態を示す説明図である。

【図3】

図3（a）は、静電吸引型のインクジェット装置において、ノズル径が $\phi 0.2 \mu\text{m}$ である場合のノズル先端部の電界強度分布を示すグラフであって、ノズルと対向電極との距離が $2000 \mu\text{m}$ である場合を示すもの、図3（b）は、同距離が $100 \mu\text{m}$ である場合を示すものである。

【図4】

図4（a）は、静電吸引型のインクジェット装置において、ノズル径が $\phi 0.4 \mu\text{m}$ である場合のノズル先端部の電界強度分布を示すグラフであって、ノズルと対向電極との距離が $2000 \mu\text{m}$ である場合を示すもの、図4（b）は、同距

離が $100\ \mu\text{m}$ である場合を示すものである。

【図 5】

図 5 (a) は、静電吸引型のインクジェット装置において、ノズル径が $\phi 1\ \mu\text{m}$ である場合のノズル先端部の電界強度分布を示すグラフであって、ノズルと対向電極との距離が $2000\ \mu\text{m}$ である場合を示すもの、図 5 (b) は、同距離が $100\ \mu\text{m}$ である場合を示すものである。

【図 6】

図 6 (a) は、静電吸引型のインクジェット装置において、ノズル径が $\phi 8\ \mu\text{m}$ である場合のノズル先端部の電界強度分布を示すグラフであって、ノズルと対向電極との距離が $2000\ \mu\text{m}$ である場合を示すもの、図 6 (b) は、同距離が $100\ \mu\text{m}$ である場合を示すものである。

【図 7】

図 7 (a) は、静電吸引型のインクジェット装置において、ノズル径が $\phi 20\ \mu\text{m}$ である場合のノズル先端部の電界強度分布を示すグラフであって、ノズルと対向電極との距離が $2000\ \mu\text{m}$ である場合を示すもの、図 7 (b) は、同距離が $100\ \mu\text{m}$ である場合を示すものである。

【図 8】

図 8 (a) は、静電吸引型のインクジェット装置において、ノズル径が $\phi 50\ \mu\text{m}$ である場合のノズル先端部の電界強度分布を示すグラフであって、ノズルと対向電極との距離が $2000\ \mu\text{m}$ である場合を示すもの、図 8 (b) は、同距離が $100\ \mu\text{m}$ である場合を示すものである。

【図 9】

本発明の実施の一形態の有機 EL ディスプレイにおける 1 画素分の有機 EL 素子の構成を示す概略の縦断面図である。

【図 10】

図 10 (a) は、本発明の実施の一形態の有機 EL ディスプレイにおける発光層の配置形態の一例を示すものであって、各色画素がストライプ配列されている例を示す平面図、図 10 (b) は、各色画素がモザイク配列されている例を示す平面図、図 10 (c) は各色画素がデルタ配列されている例を示す平面図である。

【図 1 1】

本発明の実施の一形態の有機 EL ディスプレイにおける電極の配置形態の一例を示す平面図である。

【図 1 2】

図 1 2 (a) は、図 9 に示した有機 EL ディスプレイの製造工程における第 1 電極の形成工程を示す縦断面図、図 1 2 (b) は、同正孔輸送層の形成工程を示す縦断面図、図 1 2 (c) は、同有機 EL 層の形成工程を示す縦断面図である。

【図 1 3】

図 1 3 (a) は、図 1 2 (c) に示した有機 EL 層の形成工程における R 発光画素の形成工程を示す縦断面図、図 1 3 (b) は、同 G 発光画素の形成工程を示す縦断面図、図 1 3 (c) は、同 B 発光画素の形成工程を示す縦断面図である。

【図 1 4】

ノズル径と最大電界強度との関係を示すグラフである。

【図 1 5】

ノズル径と各種電圧との関係を示すグラフである。

【図 1 6】

ノズル径と強電界領域との関係を示すグラフである。

【図 1 7】

印加電圧と帯電電荷量との関係を示すグラフである。

【図 1 8】

初期吐出液滴径と乾燥時間との関係を示すグラフである。

【図 1 9】

周囲湿度と乾燥時間との関係を示すグラフである。

【図 2 0】

本発明の他の実施の形態にかかるインクジェット装置の概略構成断面図である。

【図 2 1】

本発明の実施の形態にかかるインクジェット装置の原理を説明する図である。

【図 2 2】

従来の有機 EL ディスプレイにおける 1 画素分の有機 EL 素子の構成を示す概略の縦断面図である。

【図 2 3】

図 2 3 (a) は、有機 EL 層の形成において、基板に親液領域と撥液領域とを形成した状態を示す縦断面図、図 2 3 (b) は、図 2 3 (a) に示した基板に液滴が着弾した状態を示す縦断面図、図 2 3 (c) は、着弾した液滴が分離した状態を示す縦断面図である。

【図 2 4】

図 2 4 (a) は、有機 EL 層の形成において、ブラックマトリクスを隔壁として利用し、液滴を着弾させた状態を示す縦断面図、図 2 4 (b) は、形成した有機 EL 層に層厚ムラが生じた状態を示す縦断面図である。

【図 2 5】

図 2 5 (a) は、有機 EL 層の形成において、隔壁からあふれ出さない程度に小さい液滴を着弾させた状態を示す縦断面図、図 2 5 (b) は、先弾固化分の層の上に次の液滴を着弾させた状態を示す縦断面図である。

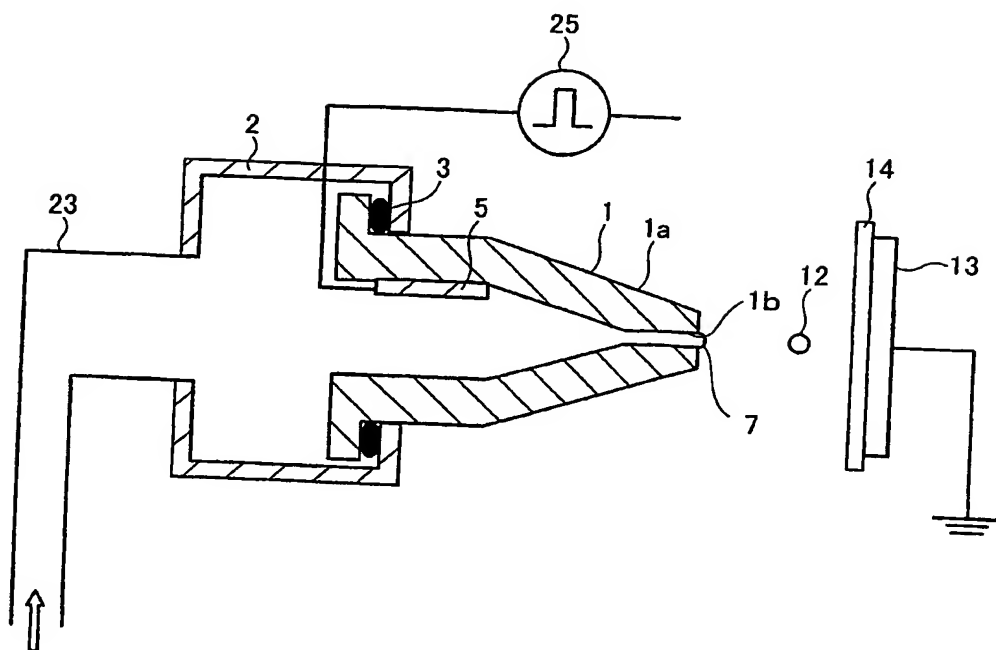
【符号の説明】

- 1 ノズル
- 1 a オリフィス
- 1 b 吐出孔
- 2 インク室
- 5 ノズル電極
- 7 メニスカス
- 1 2 液滴
- 1 3 対向電極
- 1 4 被記録側基板
- 2 5 プロセス制御部
- 5 1 基板
- 5 2 第 1 電極

- 5 3 有機 E L 層
- 5 4 第 2 電極
- 5 5 電荷輸送層
- 5 6 封止基板
- 5 8 有機 E L 層
- 6 1 R 発光画素
- 6 2 G 発光画素
- 6 3 B 発光画素
- 1 0 1 基板
- 1 0 2 第 1 電極
- 1 0 3 有機 E L 層
- 1 0 4 第 2 電極
- 1 0 5 隔壁
- 1 0 6 封止基板
- 1 0 7 有機発光層
- 1 1 4 液滴
- 1 1 5 隔壁
- 1 1 6 大きい液滴から形成された有機 E L 層
- 1 1 7 先弾固化分

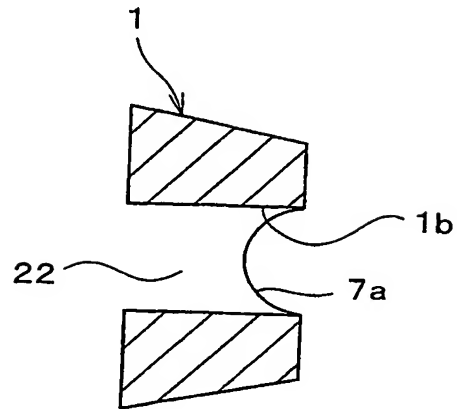
【書類名】 図面

【図 1】

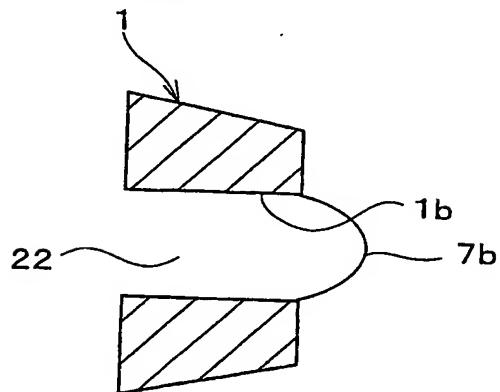


【図 2】

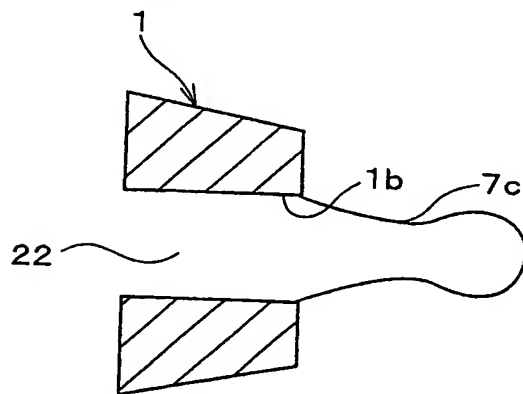
(a)



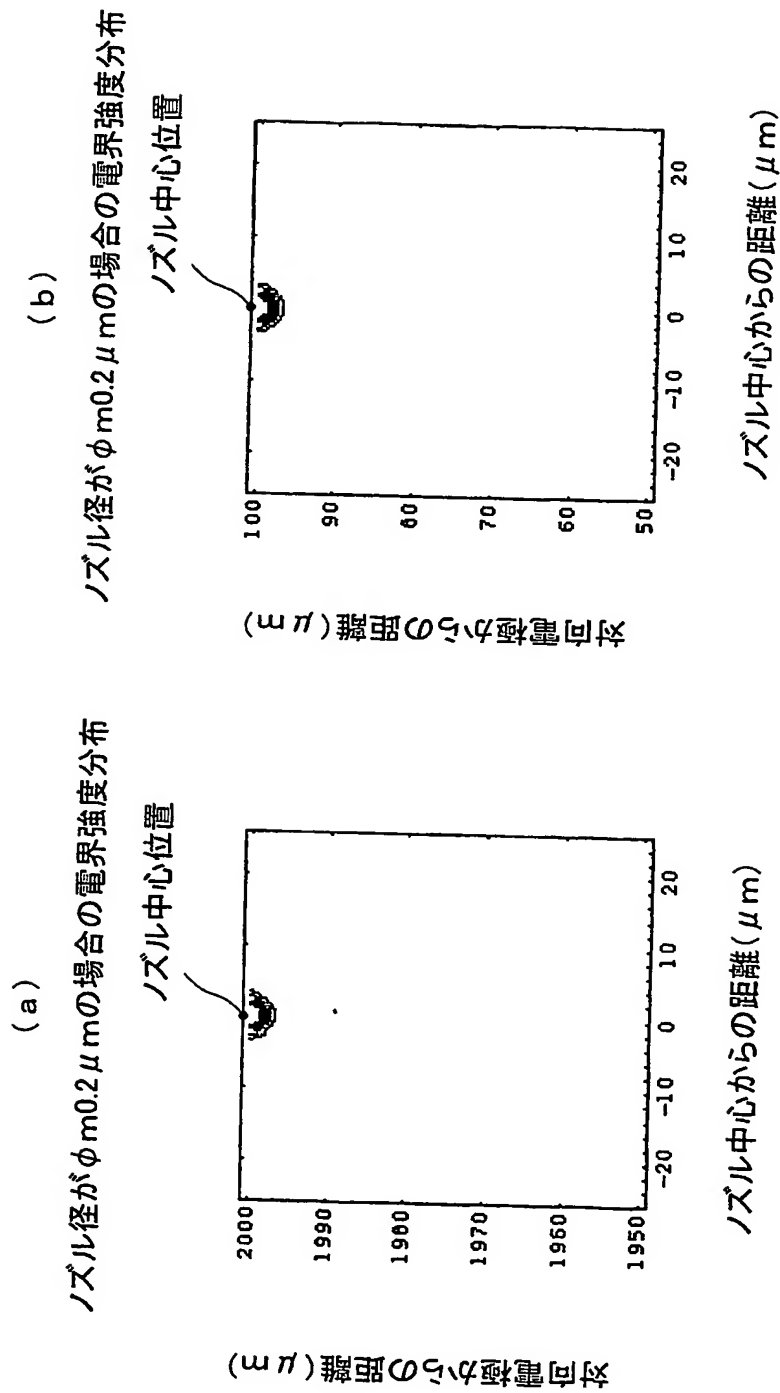
(b)



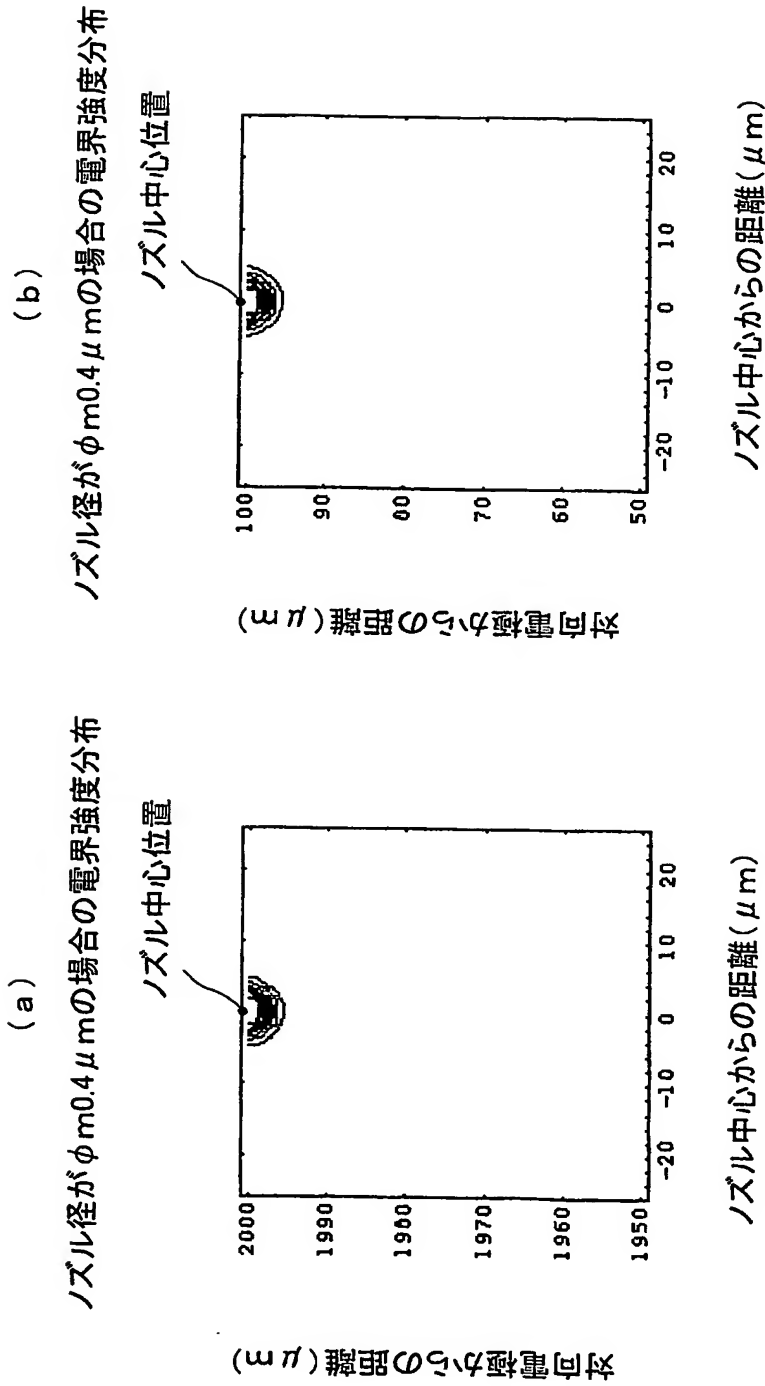
(c)



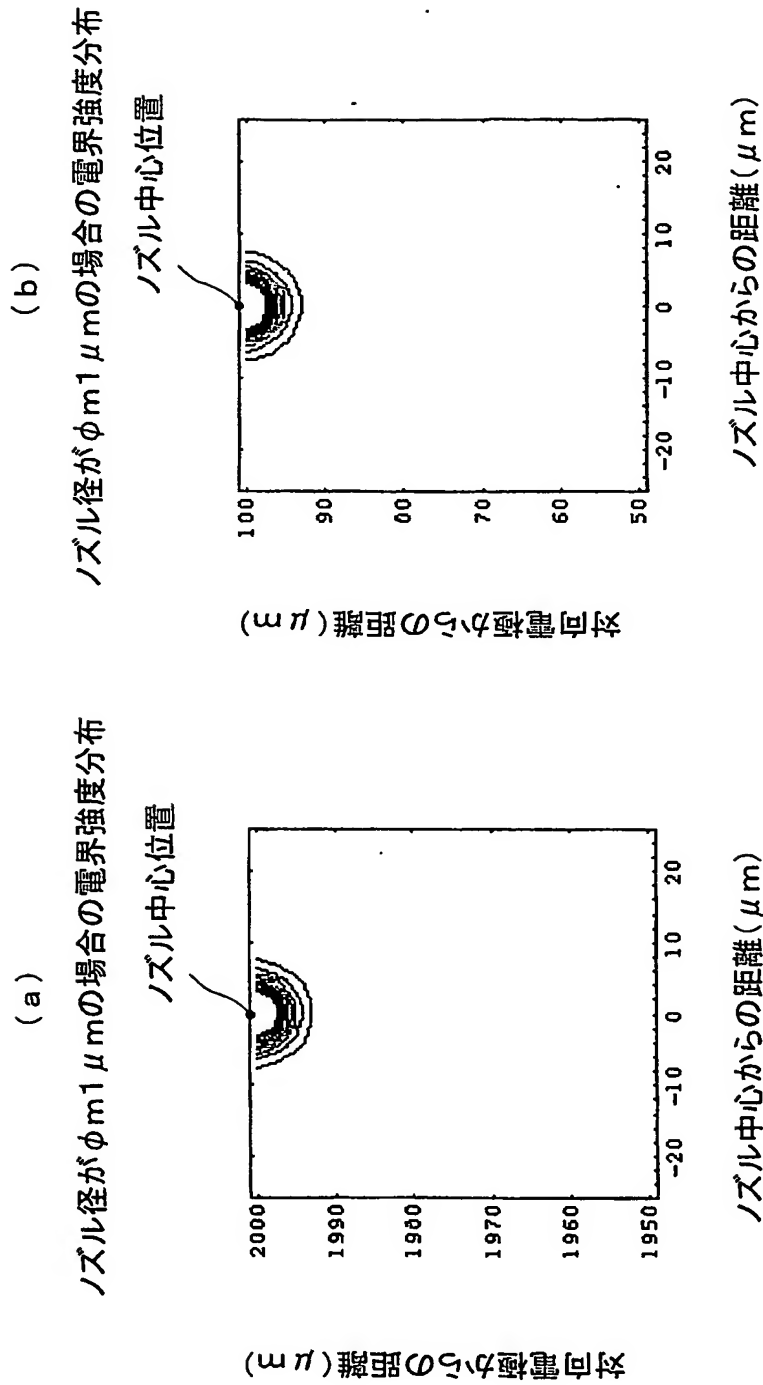
【図 3】



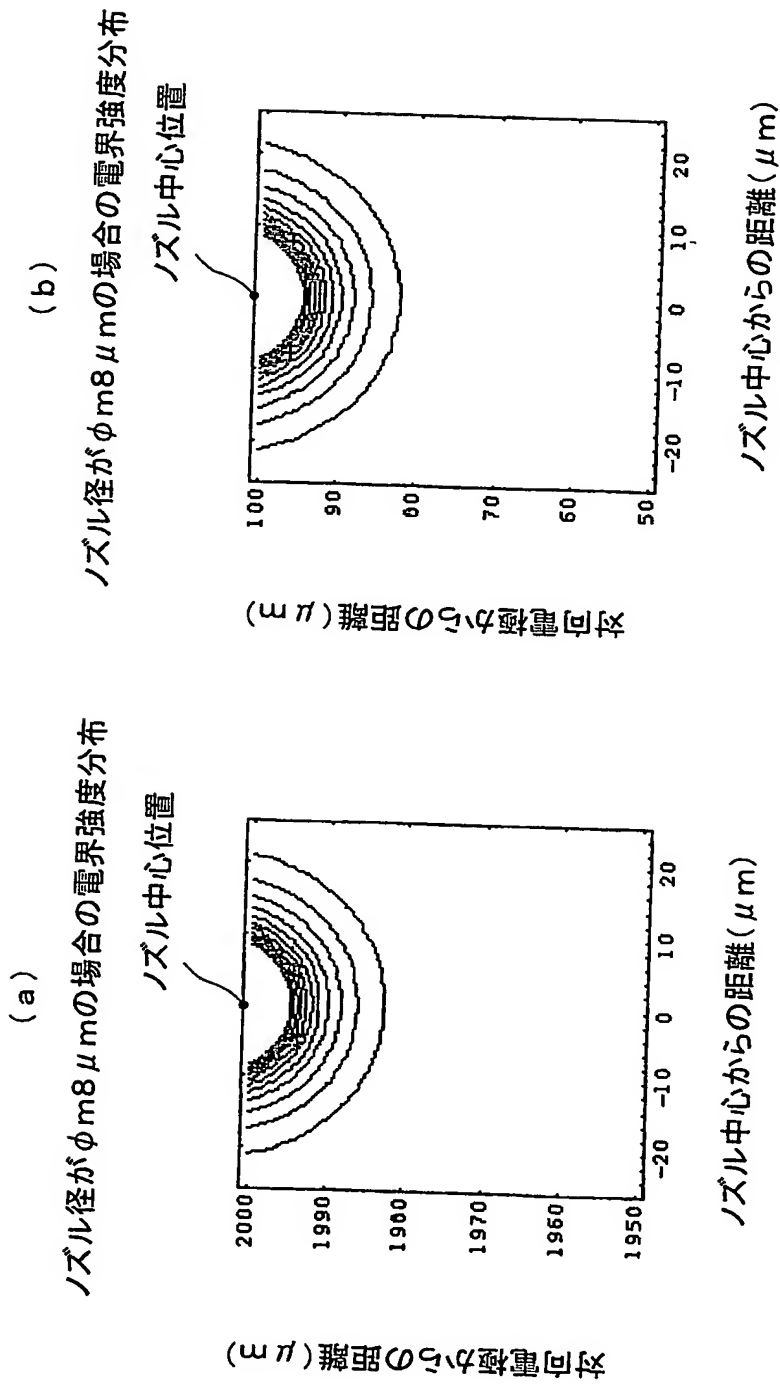
【図 4】



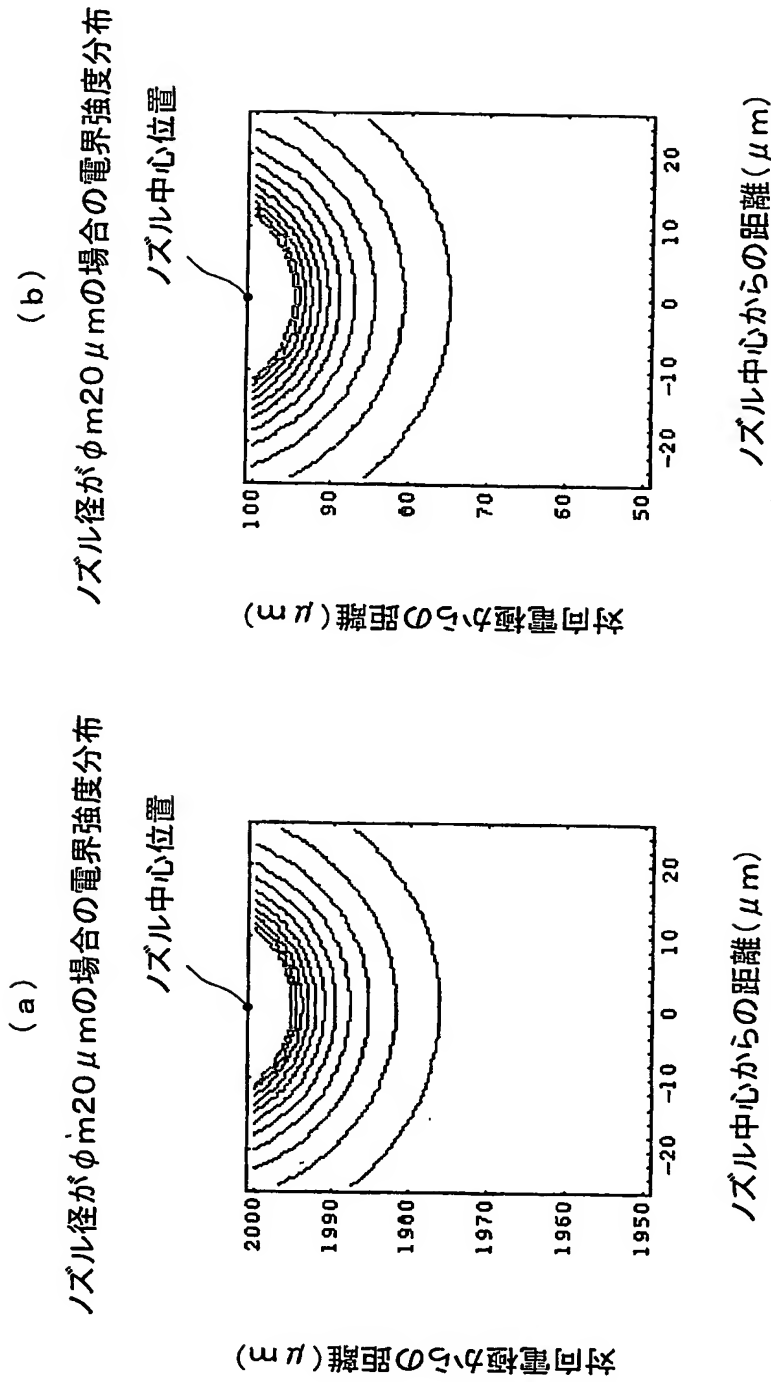
【図 5】



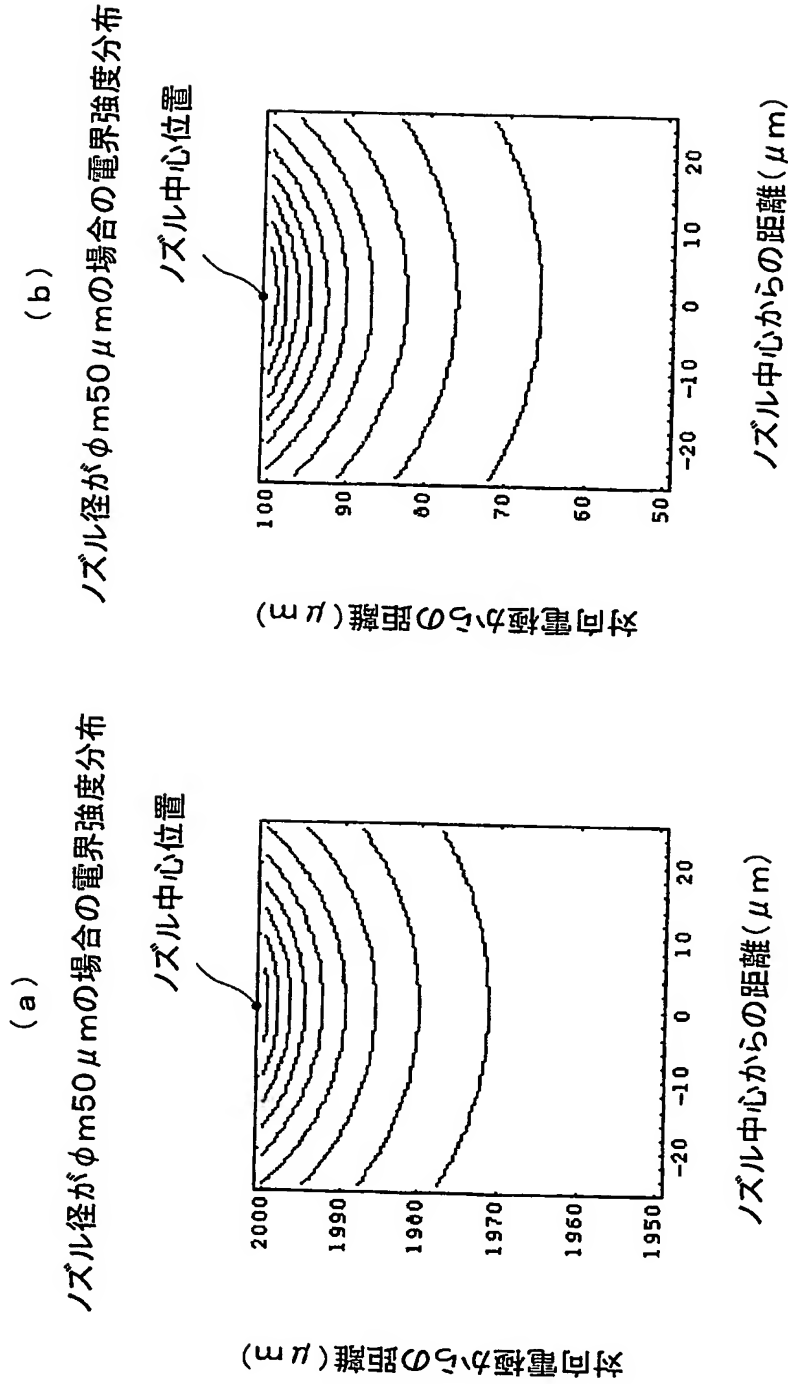
【図 6】



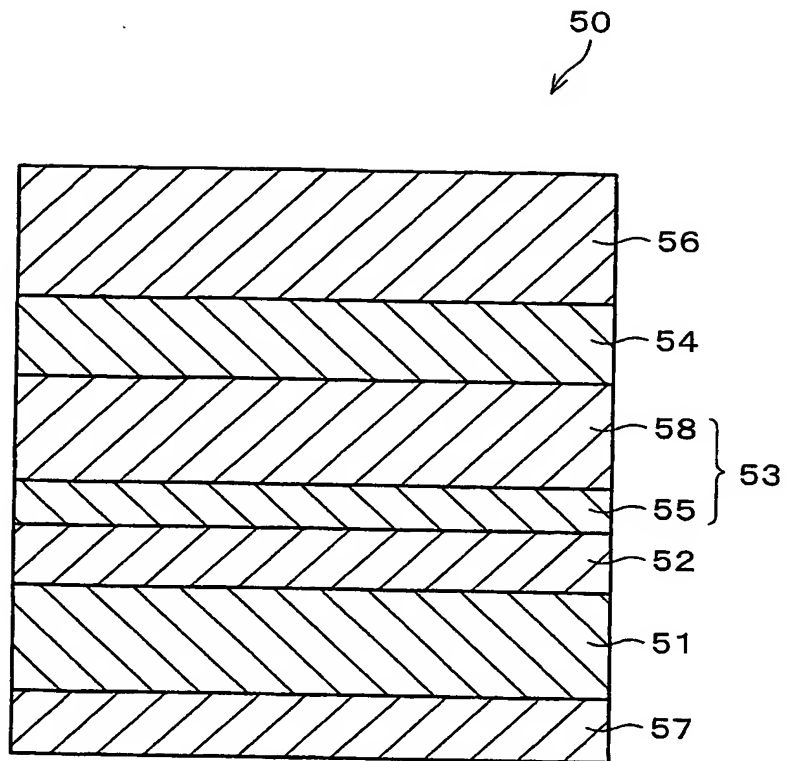
【図 7】



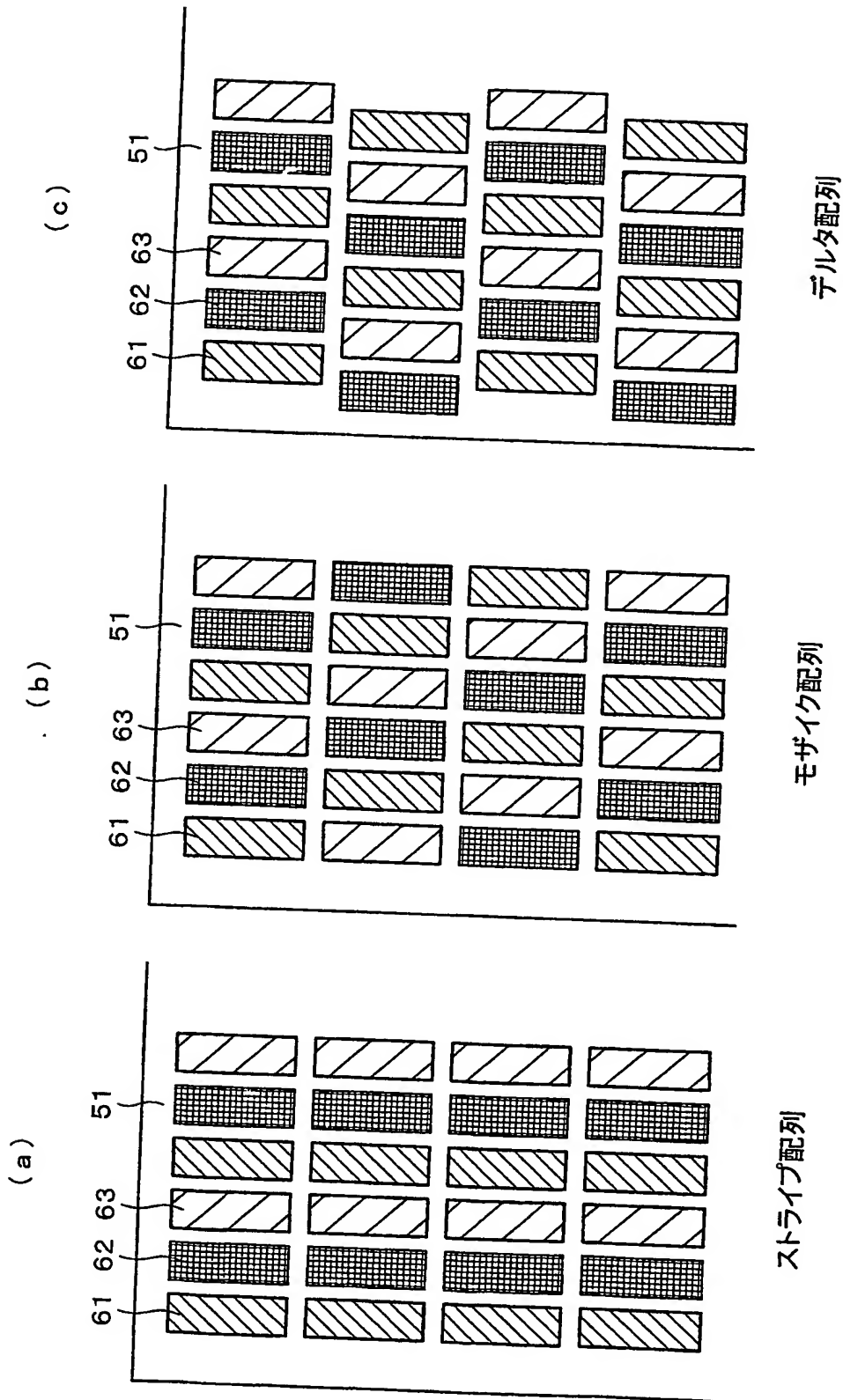
【図 8】



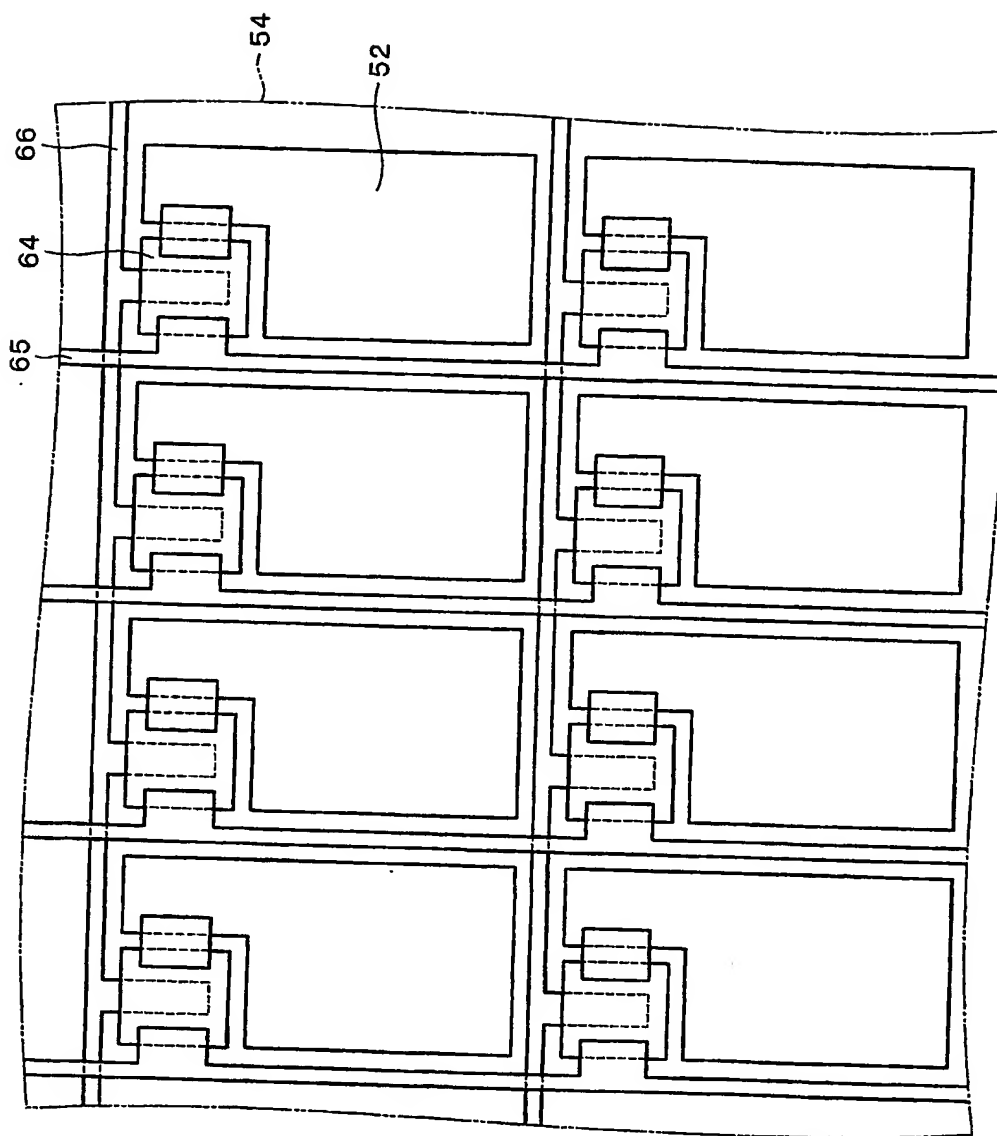
【図 9】



【図 10】

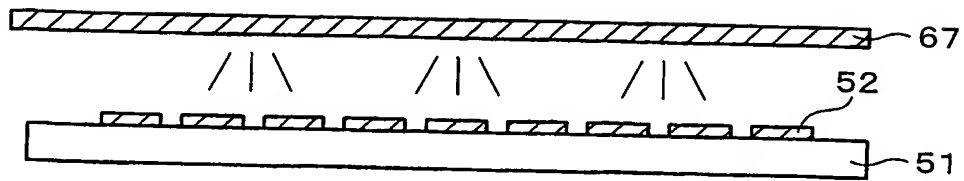


【図 11】

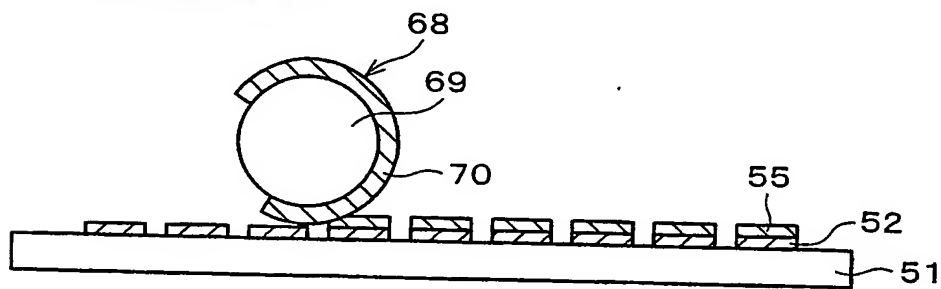


【図 12】

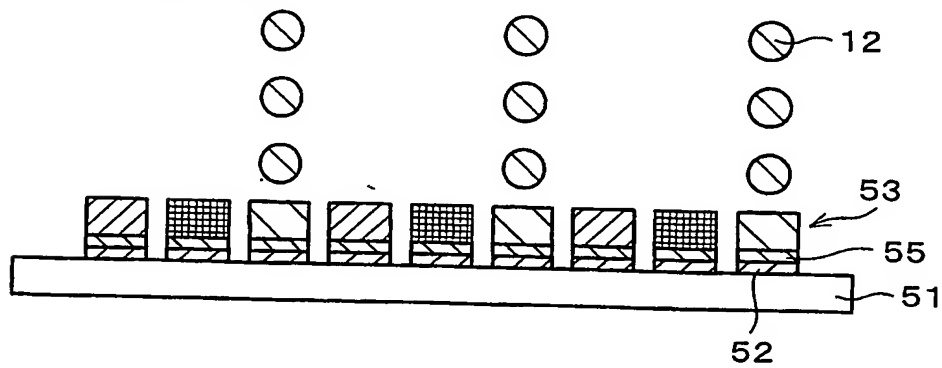
(a) 第 1 電極形成



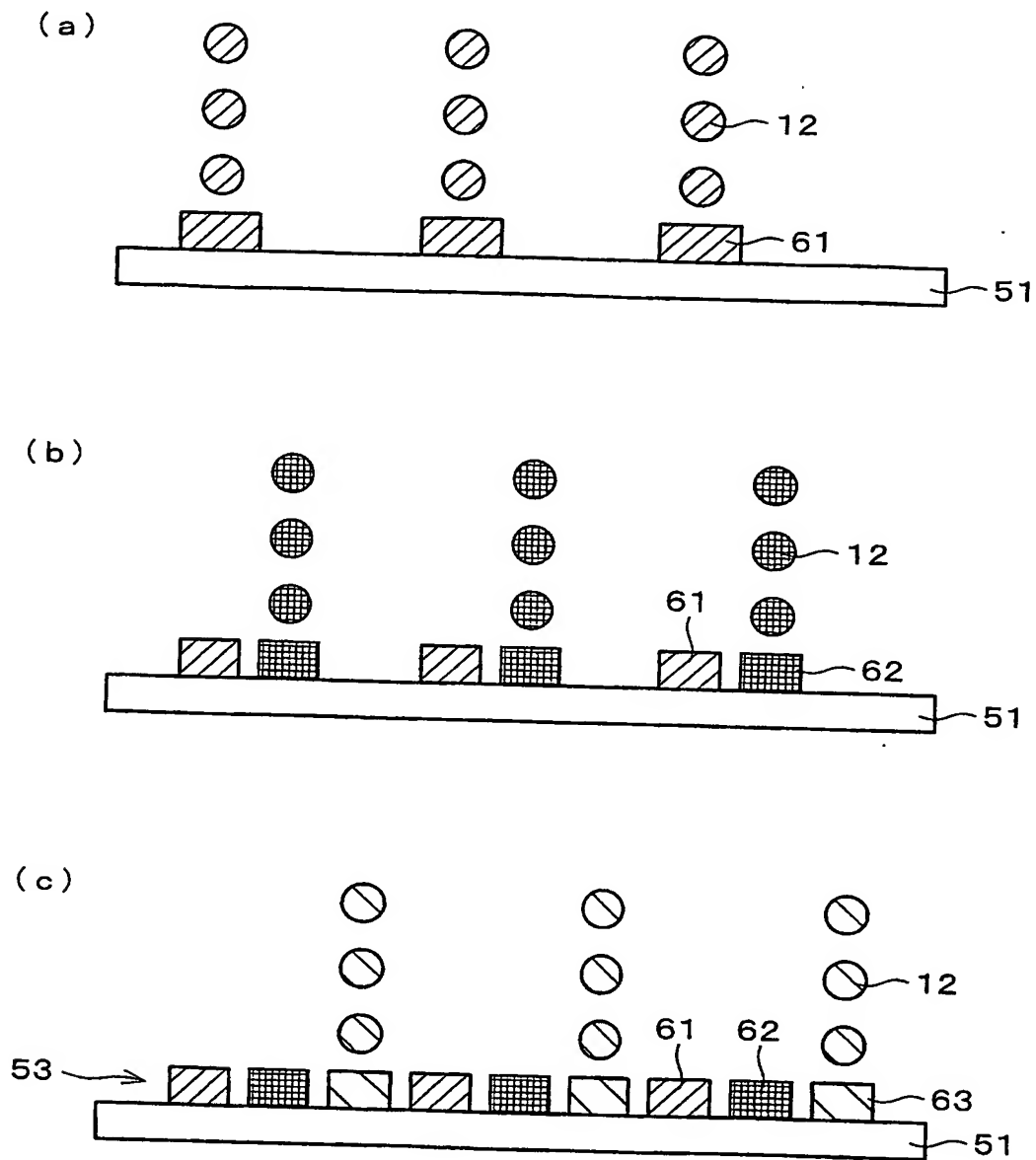
(b) 正孔輸送層形成



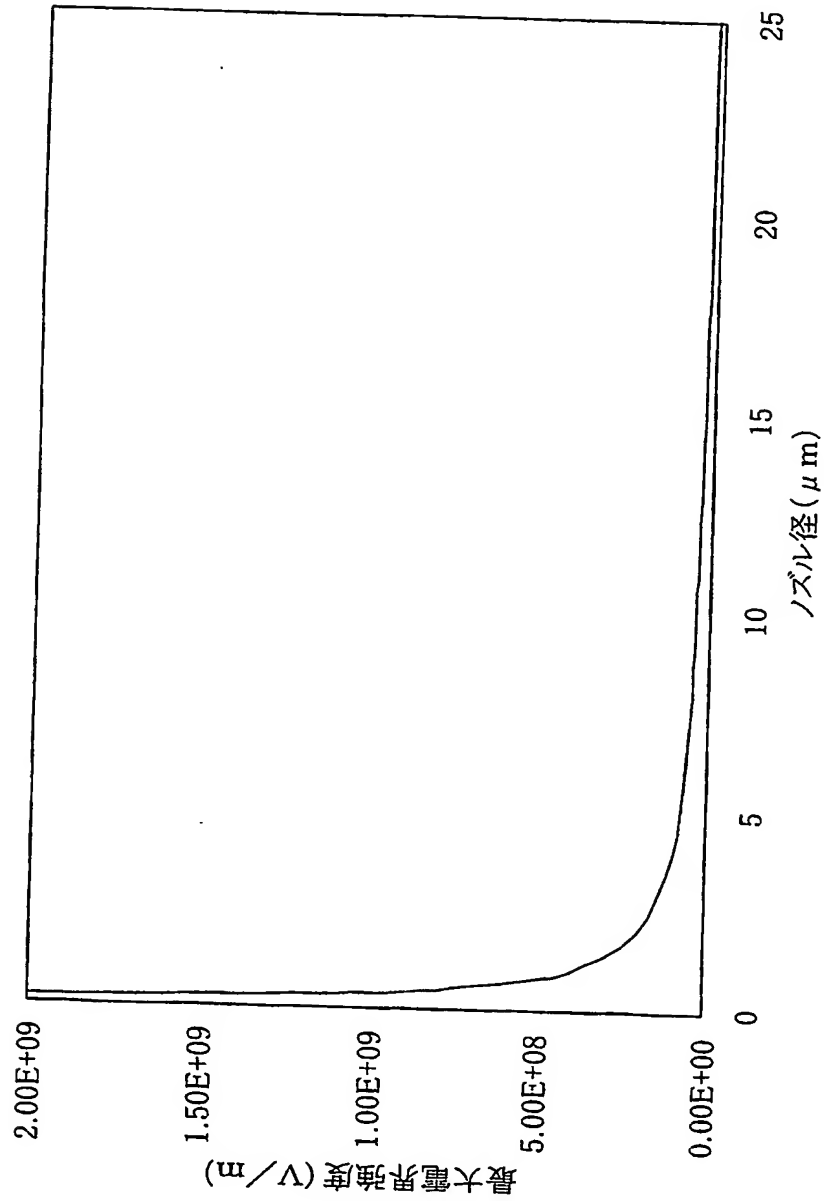
(c) 発光層形成



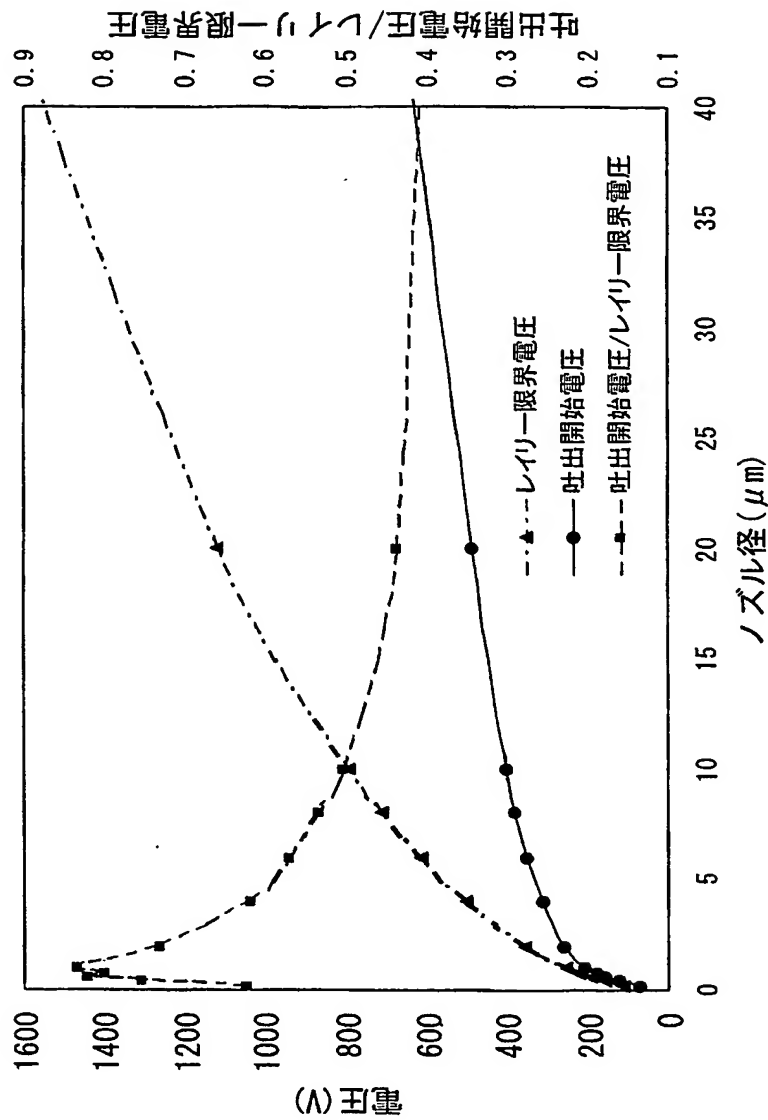
【図 13】



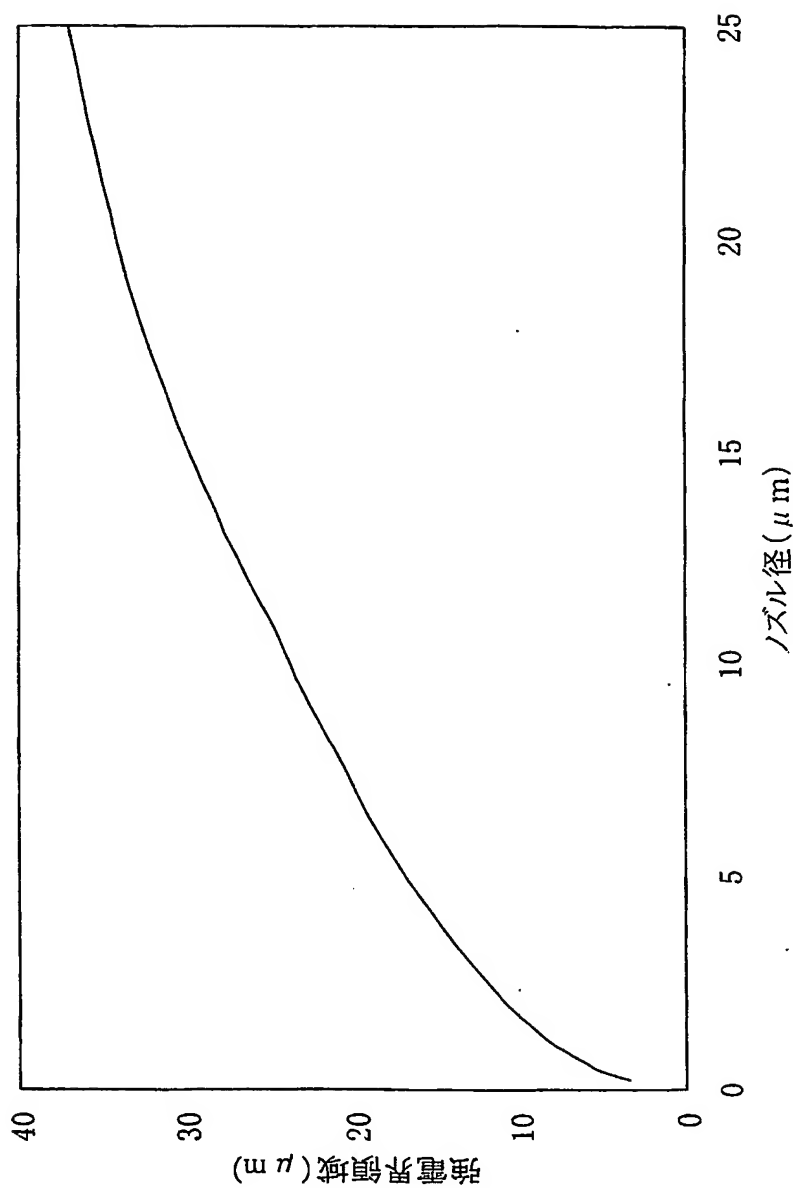
【図 14】



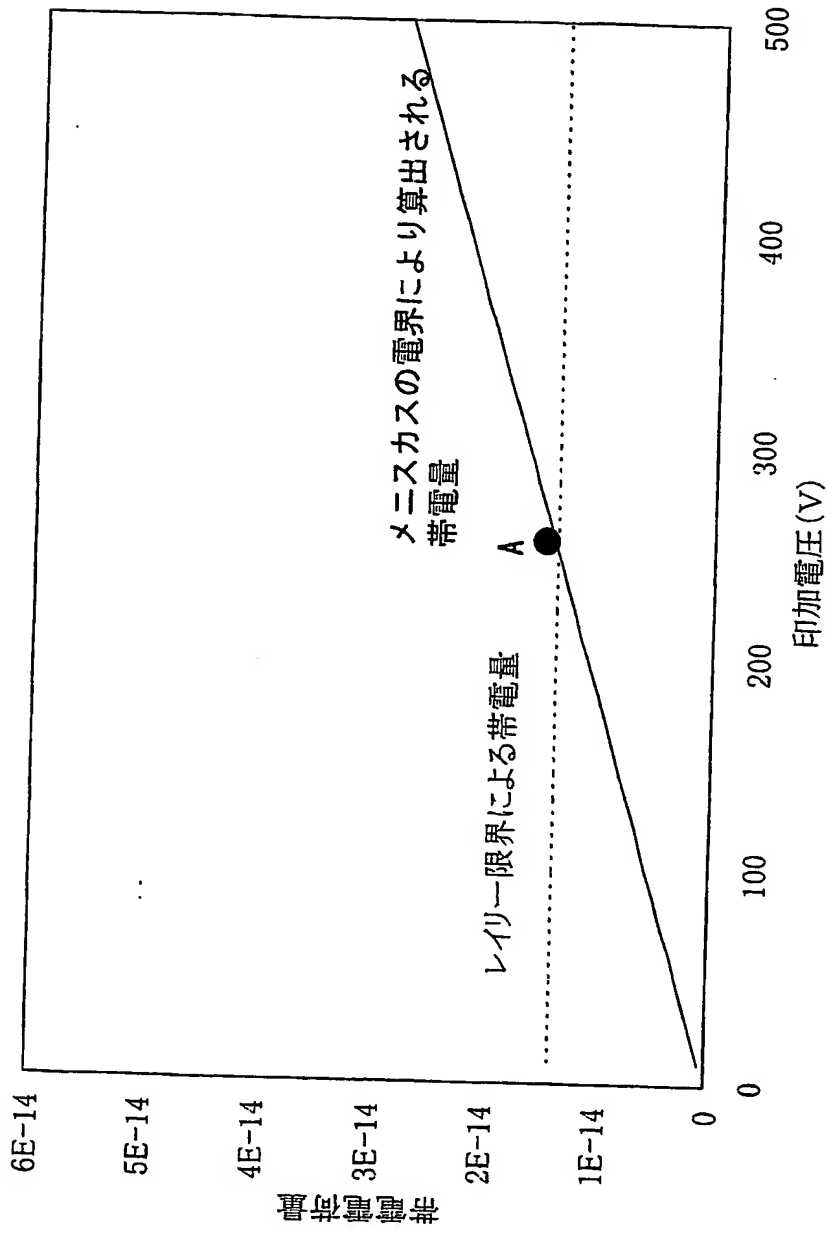
【図 15】



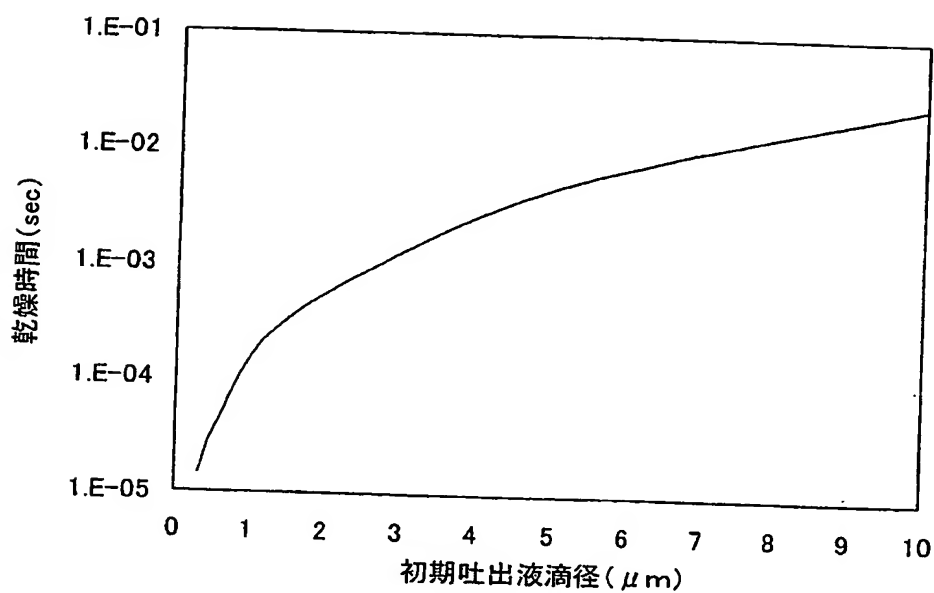
【図 16】



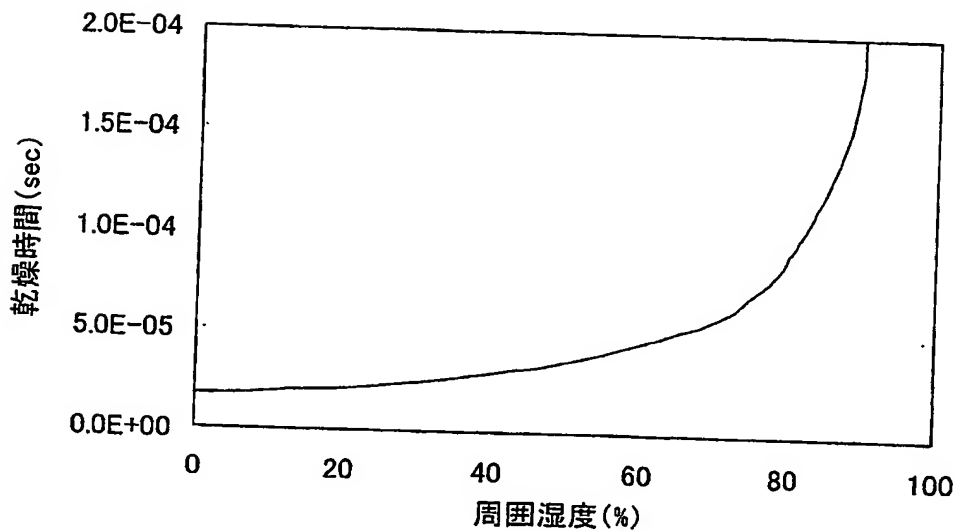
【図 17】



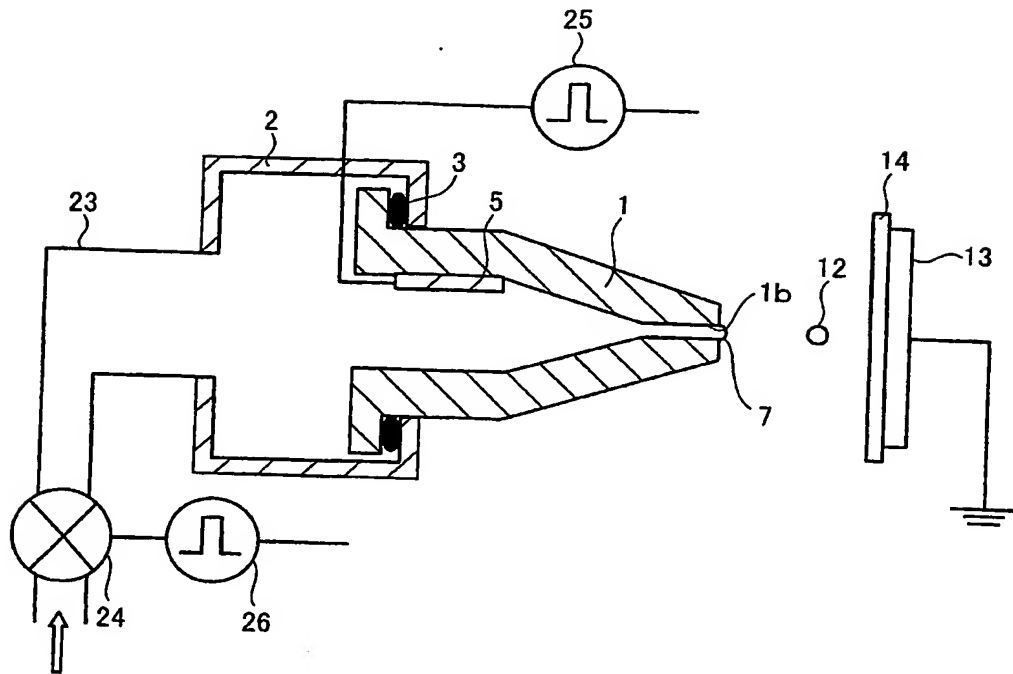
【図 18】



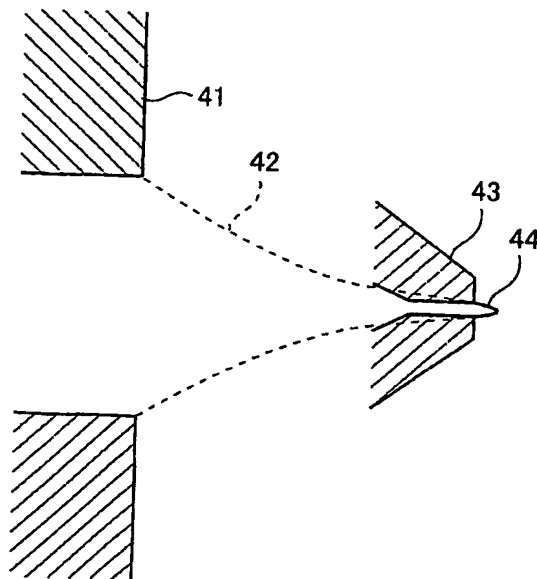
【図 19】



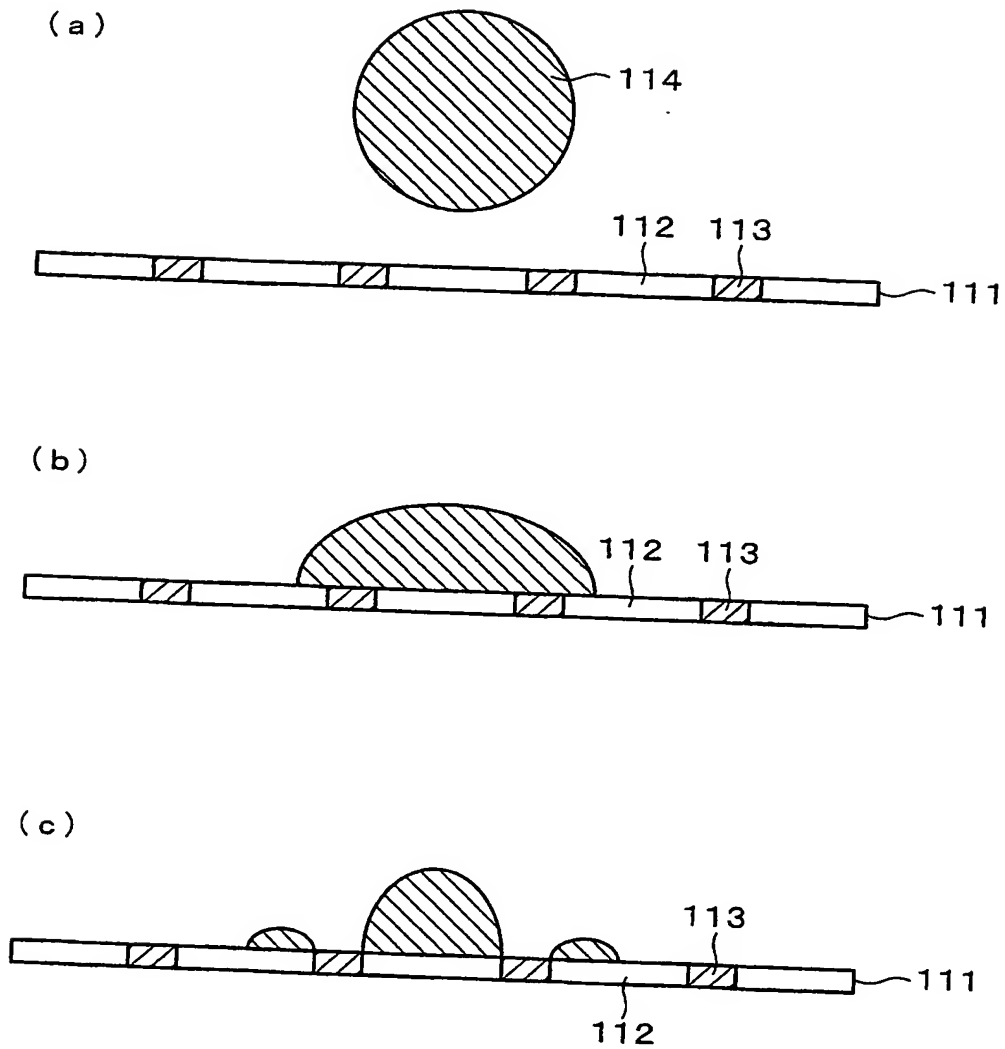
【図 20】



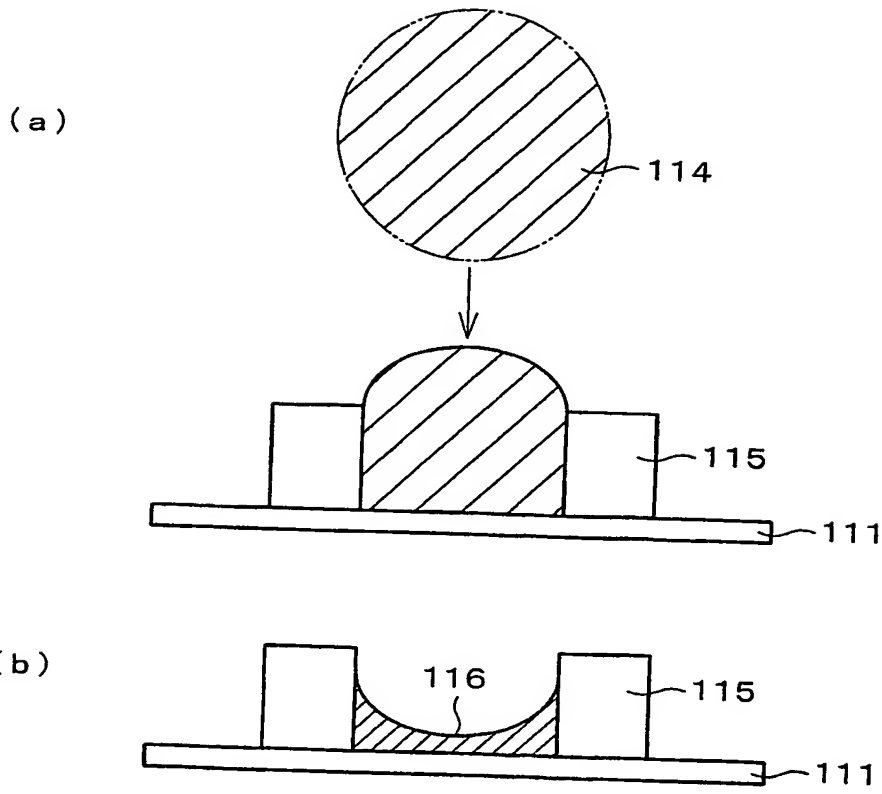
【図 2 1】



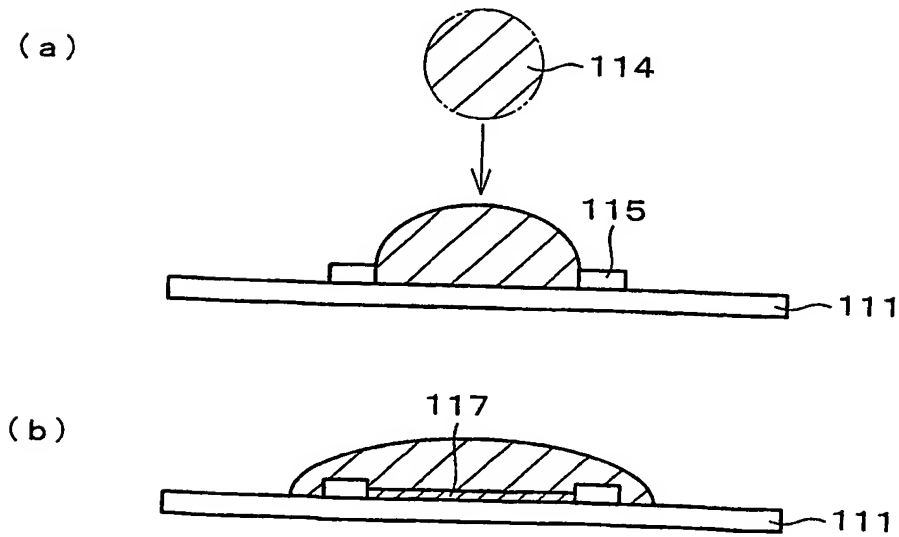
【図 23】



【図 24】



【図 25】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 着弾した液滴が早く乾燥する構成として着弾後の液滴の移動を抑制し、正確かつ安価に有機EL層を形成できるようにする。

【解決手段】 インクジェット方式により、有機EL層材料を含む液体をノズルの吐出孔から液滴12として吐出し、有機EL層を形成する。吐出孔1bの径が液滴12の径よりも小さい静電吸引型のインクジェット装置15を使用し、このインクジェット装置15のノズルから1滴の量が1p1以下の液滴を吐出して有機EL層を形成する。

【選択図】 図1

【書類名】 手続補正書
【整理番号】 FP14278217
【提出日】 平成14年10月16日
【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-278217

【補正をする者】

【識別番号】 000005049

【氏名又は名称】 シャープ株式会社

【補正をする者】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【補正をする者】

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代理人】

【識別番号】 100080034

【弁理士】

【氏名又は名称】 原 謙三

【電話番号】 06-6351-4384

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区长池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 田平 理雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

【氏名】 西 泰男

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

【氏名】 村田 和広

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

【氏名】 横山 浩

【その他】 上記の特許出願の発明者 4 人中の 1 人「村田 和広」の氏名を、「村田 和弘」と錯誤により誤記しました。

【プルーフの要否】 要

特願 2002-278217

出願人履歴情報

識別番号

[000005049]

1. 変更年月日

[変更理由]

住所
氏名

1990年 8月29日

新規登録

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
シャープ株式会社

特願 2002-278217

出願人履歴情報

識別番号

[000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2003年 8月 4日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2003年 8月21日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社

特願 2002-27821-7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関1-3-1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所